

**Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasserstoff
und Kohlenmonoxid in der Adsorptionsphase auf Eisen**

von

KURT GERHARDT COLB

aus Erlangen

Untersuchungen zur Wechselwirkung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid in der Adsorptionsphase auf Eisen

Den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen

der

Friedrich-Alexander-Universität

Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

KURT GERHARDT COLB

aus Erlangen

Als Dissertation genehmigt
von den Naturwissenschaftlichen Fachbereichen
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 31. Januar 1977

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. E. Schweizer
Erstberichterstatter:	Prof. Dr. G. Wedler
Zweitberichterstatter:	Prof. Dr. J. Heidberg

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1974 bis Oktober 1976 am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie - Lehrstuhl für Physikalische Chemie II - der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler angefertigt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. Wedler für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse bei der experimentellen Durchführung und seine wertvollen Ratschläge bei der Deutung der Ergebnisse.

Den Mitarbeitern des Institutes gilt mein Dank für viele nützliche Diskussionen.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Inhaltsverzeichnis

	Literaturverzeichnis	7
1.0.0.	Problemstellung	12
2.0.0.	Versuchsanordnung	14
2.1.0.	Die Ultrahochvakuumapparatur	14
2.2.0.	Die Kalorimeterzelle	16
2.3.0.	Registrierung der Meßgrößen	18
2.3.1.	Temperaturmessung	18
2.3.2.	Widerstandsmessung	18
2.3.3.	Druck- und Partialdruckmessung	18
2.4.0.	Vorbereitung der Messungen	21
2.5.0.	Bestimmung der Adsorptionswärme	23
2.5.1.	Eichung des Kalorimeters	23
2.5.2.	Empfindlichkeit des Kalorimeters	24
2.5.3.	Berechnung der Adsorptionswärmen	24
2.6.0.	Quantitative Analyse	25
3.0.0.	Belegungsabhängigkeit des Schichtwiderstandes, der Adsorptionswärme sowie des Gleichgewichtsdruckes im System Fe/D ₂ und Vergleich mit Fe/H ₂ bei 273 K	26
3.1.0.	Belegungsabhängigkeit des Schichtwiderstandes	26
3.2.0.	Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme von Wasserstoff und Deuterium an Eisenfilmen	29
3.3.0.	Abhängigkeit des Wasserstoff- bzw. Deuteriumgleichgewichtsdruckes von der Belegung der Eisenfilme	33
4.0.0.	Belegungsabhängigkeit des Widerstandes, der Adsorptionswärme sowie des Gleichgewichtsdruckes im System Fe/CO bei 273 K	36
4.1.0.	Belegungsabhängigkeit des Schichtwiderstandes	36
4.1.1.	Meßergebnisse	36

4.1.2.	Diskussion der Ergebnisse	39
4.2.0.	Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme und des Gleichgewichtsdruckes, Meßergebnisse	40
4.2.1.	Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme	40
4.2.2.	Massenspektrometrische Untersuchung der überstehenden Gasphase	41
4.3.1.	Diskussion des Verlaufs der differentiellen Adsorptionswärme sowie des Gleichgewichtsdruckes	43
4.3.2.	Bindungsverhältnisse im System Fe/CO	50
4.3.3.	Vergleich der Systeme Fe/CO und Fe/H ₂	52
5.0.0.	Belegungsabhängigkeit des Widerstandes, der Adsorptionswärme und des Gleichgewichtsdruckes bei der Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Eisen	55
5.1.0.	Koadsorption von Kohlenmonoxid auf mit Wasserstoff vorbelegten Eisenfilmen	55
5.1.1.	Experimentelle Ergebnisse	55
5.1.2.	Diskussion der Ergebnisse	64
5.1.3.	Qualitative und quantitative Verfolgung der Wasserstoffverdrängung durch Abpumpen der überstehenden Gasphase	71
5.1.4.	Betrachtung zu Adsorptionswärme - Reaktions- wärme	73
5.2.0.	Koadsorption von Wasserstoff auf mit Kohlen- monoxid vorbelegten Eisenfilmen	75
5.2.1.	Verlauf des Schichtwiderstandes	75
5.2.2.	Verlauf der Adsorptionswärme und des Gleich- gewichtsdruckes	76
5.3.0.	Alternierende Belegung von Eisenfilmen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff	83
5.3.1.	Meßergebnisse	
5.3.2.	Diskussion der Ergebnisse	88
5.4.0.	Untersuchung des katalytischen Effektes eines aufgedampften Eisenfilmes unter Hochvakuum- bedingungen	96
6.0.0.	Zusammenfassung	99

Literaturverzeichnis

- 1) H. Bekiaroglou
Naturwissenschaftliche Umschau 10 (1973) 299
- 2) H. Beyer
Lehrbuch Organische Chemie, Leipzig 1968
- 3) S. Ritz
Dissertation, Erlangen 1975
- 4) H. Strothenk
Dissertation, Hannover 1965
- 5) G. Fisch
Dissertation, Erlangen 1970
- 6) G. Schroll
Dissertation, Erlangen 1972
- 7) G. Wedler
Zeitschr. Phys. Chem. 24 Frankfurt/M (1960)
- 8) G. Wedler, H. Strothenk
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 70 (1966)
- 9) G. Strothenk
Arbeitsvorschr. zur Herst. des sphärischen Kalorimeters
- 10) F. Hennig
Temperaturmessung, Braunschweig 1915
- 11) Leybold
Mitteilungen der Firma Leybold 4, Köln-Bayental
- 12) U. Beeck
Zeitschr. Vakuumtechnik 1 (1971)
- 13) K.P. Geuß
Dissertation, Erlangen 1974
- 14) H. Gentsch
Zeitschr. Phys. Chem. (NF) 24 (1960)
- 15) R. Suhrmann, H. Schnackenberg
Zeitschr. Physik 119 (1942) 287
- 16) G. Wedler
Habilitation, Hannover 1960
- 17) R. Belcher, C.L. Wilson
New Methods of Analytical Chemistry, London 1964

- 18) G. Fisch
unveröffentlicht
- 19) G. Wedler
Zeitschr. Chem-Ing-Technik 24 (1975)
- 20) R. Escherich
Zulassungsarbeit, Erlangen 1976
- 21) Hollemann-Wiberg
Lehrbuch Anorg. Chemie, Berlin 1964
- 22) L. Nordheim
Ann. Physik 9 (1931) 607
- 23) M. Ritter
Dissertation, Erlangen 1976
- 24) D. Borgmann
Dissertation, Erlangen 1972
- 25) G. Wedler
Adsorption, Weinheim 1970
- 26) V. Ponec, M. Cukr, R. Merta
Coll. Cz. Chem. Com. 30 (1965) 2682
- 27) W.M. Sachtler
Elektronenmikroskopie-Kongress, Berlin 1958
- 28) W.M. Sachtler
Zeitschr. Elektrochemie, Band 60, 8 (1956)
- 29) F.C. Tompkins, J. Bagg
Faraday Soc. 51, 8 (1955)
- 30) G. Ertl, D. Küppers
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75 (1971) 1017
- 31) H. Kölbel, K.D. Tillmetz
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 76 (1972) 1156
- 32) H. Schneck
Dissertation, Erlangen 1976
- 33) H. Papp
Dissertation, Erlangen 1972
- 34) W.M. Sachtler, G.H. Dorgelo
Zeitschr. Phys. Chem. Frankf/M. 25 (1960) 69
- 35) G. Wedler, M. Fouad
Zeitschr. Phys. Chem. Frankf/M. 40 (1964) 12

- 36) C. Wedler, D. Borgmann
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 77 (1973) 67
- 37) H. Wenzel
Dissertation, Hannover 1965
- 38) H.A. Surplice, J. Müller
Thin Solid Films 28 (1975) 179
- 39) P. Wissmann
Zeitschr. Phys. Chem. Frankf/M 71 (1970) 294
- 40) G. Wedler, P. Wissmann
Surface Science 26 (1971) 389
- 41) H. Reichenberger
Dissertation, Erlangen 1970
- 42) D. Brennan, F.H. Hayes
Phil. Trans. Roy. Soc. London (1965) A 258, 375
- 43) K.G. Colb
Zulassungsarbeit, Erlangen 1973
- 44) J. Bagg, F.C. Tompkins
Transact. Faraday Soc. 392 (1955) 51
- 45) H. Kölbl, H. Roberg
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75 (1971) 10
- 46) D.P. Smith
Surface Science 25 (1971) 171
- 47) U. Richter
Dissertation, Hannover 1963
- 48) G. Ertl, J. Koch
Zeitschr. Naturforschung 25a (1970) 12
- 49) G. Ertl, G. Doyen
Surface Science 43 (1974) 197
- 50) P. Kadura, C. Opitz
Zeitschr. Phys. Chem. 250, Leipzig 1972, 169
- 51) T.E. Grimley
Proc. Physic. Soc. 90 (1967) 751
- 52) T.B. Grimley
Proc. Physic. Soc. 92 (1967) 776
- 53) T.B. Grimley, S.M. Walker
Surface Science 14 (1969) 395

- 54) G. Ertl
Surface Science 47 (1975) 86
- 55) G. Ertl, J. Küppers
schriftliche Mitteilung
- 56) G. Ertl, H. Conrad, E. Latta
schriftliche Mitteilung
- 57) J. Kummer, P. Emmet
Journal of Physical Chem. 19 (1951) 285
- 58) H. Heinrich
in Vorbereitung
- 59) G. Blyholder, A. Goodsel
Journal of Catalysis 23 (1971) 374
- 60) G. Blyholder
Journal of Physical Chem. 36 (1962) 8
- 61) G. Blyholder, M. Tanaka
Journal of Physical Chem. 76 (1972) 22
- 62) M.W. Roberts, K. Kishi
Journal Chem. Soc., Far. Trans. 1 (1975) 71
- 63) A.M. Bradshaw, J. Pritchard
Proc. Roy. Soc. A 316 (1970) 169
- 64) G.D. Renshaw, C. Roscoe, P.L. Walker
Journal of Catalysis 18 (1970) 2
- 65) M.E. Dry, T. Shingles
Journal of Catalysis 17 (1970) 341
- 66) G. Blyholder, L. Neff
Journal of Physical Chem. 66 (1962) 1464
- 67) R. Queau, R. Poilblanc
Journal of Catalysis 27 (1972)
- 68) R.P. Eischens, W.A. Pliskin
Advan. Catalysis 10 (1958) 1
- 69) G. Blyholder
Journal of Physical Chem. 44 (1966) 8
- 70) H. K $\ddot{u}$ lbel, G. Patzschke, H. Hammer
Zeitschr. Phys. Chem. (NF) 48 (1966) 3
- 71) H. K $\ddot{u}$ lbel, K. Tillmetz
Journal of Catalysis 34 (1974) 307

- 72) R.E. Anderson, L. Hofer, H. Storch
Zeitschr. für Chem-Inf-Technik 30 (1958) 560
- 73) H. Kübel, G. Patzschke, H. Hammer
Zeitschr. für Brennstoffchemie Nr 1 Bd 47 (1966)
- 74) D'Ans-Lax
Taschenbuch für Physik u. Chemie, Berlin 1967
- 75) G. Wedler
Disc. Faraday Soc. 41 (1966) 104
- 76) R.E. Anderson, H. Storch
Fischer-Tropsch-Synthesis, New York, John Wiley
- 77) F.E. Dry, T. Shingles
Journal of Catalysis 15 (1969) 2
- 78) H. Betz
in Vorbereitung
- 79) P. Rudolf
Dissertation, Erlangen 1976
- 80) G. Ertl
Angewandte Chemie H. 13 (1976) 423
- 81) J. Ertl
in Vorbereitung
- 82) W.M. Sachtler
Angewandte Chemie H. 17 (1969) 673
- 83) G. Wedler
Zeitschr. für Chemieunterricht H. 2 (1970)
- 84) G. Santelmann
Dissertation, Hannover 1968

1.0.0. Problemstellung

Ein Katalysator beeinflusst nicht nur die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion, sondern nimmt, indem von einer Vielzahl denkbarer Reaktionen immer nur einige wenige oder nur eine einzige beschleunigt werden, auch Einfluß auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte (1).

Als Fischer-Tropsch-Reaktion bezeichnet man die Umsetzung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid zu Kohlenwasserstoffen oder deren sauerstoffhaltigen Derivaten, die wiederum die Grundlage für weitere Synthesen darstellen (2). Als erste Stufe bei der Bildung der Reaktionsprodukte wird ein stöchiometrischer Adsorptionskomplex aus Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf dem Metall angenommen (71, 72). Katalysiert wird diese Reaktion von einem meist vielfach dotierten Katalysator, der Eisen, Kobalt, Nickel oder Ruthenium enthält (93). Je nach Eigenschaften des Katalysators wie Art des Trägermaterials, Konzentration der einzelnen katalytisch wirksamen Komponenten, Korngröße und Versuchsbedingungen wie Druck, Temperatur, Konzentration der Edukte läßt sich die Zusammensetzung der Produkte beeinflussen.

Könnte man tieferen Einblick in den Mechanismus dieser Vorgänge gewinnen, so wäre es noch mehr möglich, die Ausbeute zu erhöhen und eine exaktere Steuerung der Reaktion im Hinblick auf bestimmte Reaktionsprodukte vorzunehmen.

Für ein grundlegendes Verständnis der Vorgänge am Katalysator ist es zunächst notwendig, möglichst viele Variable konstant zu halten. Dies bedeutet im vorliegenden Falle die Beschränkung auf ein Metall, Eisen.

Für die Untersuchungen ist Ultrahochvakuum nötig, um Verunreinigungen der Metalloberfläche auszuschließen. Als geeignete Modelle haben sich im Ultrahochvakuum aufgedampfte Metallfilme sowie Einkristallflächen unter Ultrahochvakuumbedingungen erwiesen.

Die Untersuchung der Wechselwirkung von Wasserstoff und Kohlenmonoxid mit dem Metall und die beider Gase miteinander am Metall kann auf vielerlei Weise geschehen (25), mit Hilfe von

- a) optischen Methoden wie IR- und UV-Spektroskopie und der Ellipsometrie (3)
- b) Aufnahme elektrischer und magnetischer Größen wie Elektronenaustrittspotential, Feldelektronen- und Feldionenspektroskopie (82), elektrischer Leitfähigkeit
- c) Streuung langsamer Elektronen (LEED), der Augerelektronenspektroskopie (AES), der Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS)
- d) photoelektronenspektroskopischen Methoden unter Verwendung von UV-Licht (UPS) und weichen Röntgenstrahlen (XPS)
- e) der Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie (SIMS)
- f) thermodynamischen Untersuchungsmethoden wie Aufnahme von Adsorptionsisothermen, Adsorptionswärmen, thermischer Desorption.

In der vorliegenden Arbeit wird über die Adsorption und gegenseitige Wechselwirkung von Wasserstoff, Deuterium, Kohlenmonoxid auf Eisenfilmen berichtet, die unter Ultrahochvakuumbedingungen aufgedampft worden sind. Es werden dabei die Änderung des Schichtwiderstandes und die Adsorptionswärme der Gase in Abhängigkeit von der Belegung gemessen. Gleichzeitig werden Massenspektren der überstehenden Gasphase und Desorptionsspektren aufgenommen.

Ziel der Arbeit ist es, das Verständnis der katalytischen Wechselwirkung Metall/Gas zu vertiefen, die Art der Wechselwirkung verschiedener Gase am Metall aufzudecken und das Zustandekommen erster Reaktionsprodukte zu verfolgen.

2.0.0. Versuchsanordnung

2.1.0. Die Ultrahochvakuumapparatur

Um die Adsorption und Wechselwirkung von Gasen an hochreinen Metallfilmen studieren zu können, ist es notwendig, ein Ausgangsvakuum von 2 bis $3 \cdot 10^{-8}$ Pa zu erzeugen. Dies geschieht mit einem Pumpstand aus Duran-50 in Ganzglasbauweise, der bei 630 K ausgeheizt werden kann. Gegenüber Metallapparaturen vermögen solche aus Glas statische Vakua von 10^{-8} Pa über längere Zeit hinweg aufrecht zu erhalten. Ferner ist Glas wegen seiner geringen Adsorptionsfähigkeit für Gase hier vorteilhaft, da im vorliegenden Falle Gasbelegungen von Filmen quantitativ exakt erfaßt werden müssen.

Die verwendete Apparatur gleicht bereits früher beschriebenen (4, 5, 6). Abbildung 1 zeigt den dreigliedrigen Aufbau.

Der zur Erzeugung von Hochvakuum ($p \leq 10^{-6}$ Pa) dienende erste Teil wird durch das manometrische Quecksilberventil V1 und das Quecksilberglockenventil VG1 abgegrenzt. Er besteht aus der Quecksilberdiffusionspumpe P1, dem Hahnsystem H und dem Vorvakuumkolben VV, sowie dem als Schaltrelais wirkenden Quecksilbermanometer M. Der Vorvakuumteil kann jederzeit durch eine Ölrotationspumpe VP entleert werden. Das Quecksilberglockenventil VG2 verbindet den Kalorimetermantel Ma mit der Diffusionspumpe P1, VG1 ist dann geschlossen. Die mit flüssigem Stickstoff betriebene Kühlfalle F3 verhindert ein Rückdiffundieren von Quecksilberdämpfen, das feuerpolierte Kugelschliffventil VK6 ermöglicht das Einstellen eines bestimmten Druckes im Kalorimetermantel, der zuvor mit dem McLeod'schen Manometer ML2 gemessen werden kann.

Der Gasvorratsteil wird durch VG3 und V3 begrenzt und besteht aus Gasvorratskolben GV, Gaspipette V3, V4, V5 und McLeod'schem Manometer ML1. Wasserstoff bzw. Deuterium diffundieren über das indirekt geheizte Palladiumröhrchen Pd

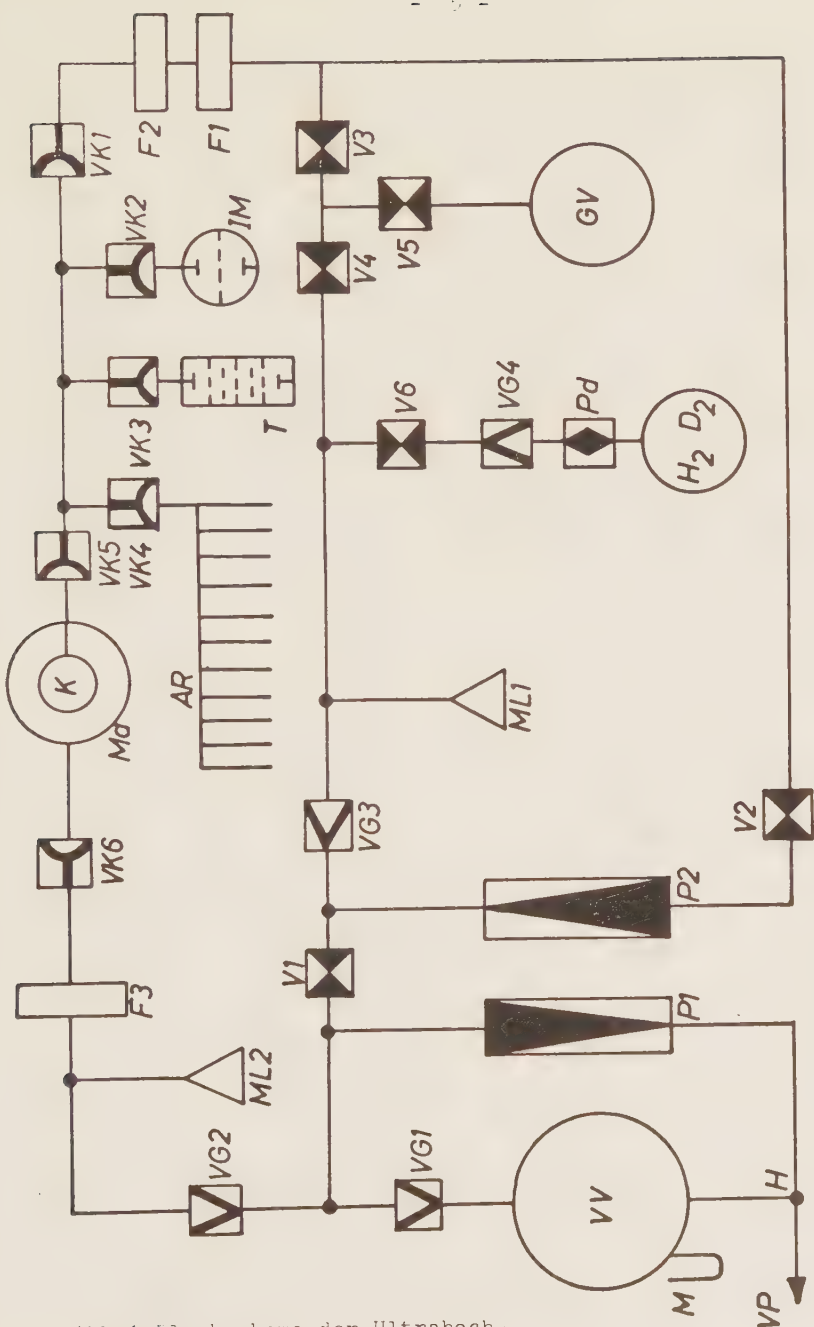


Abb.1 Blockschema der Ultrahoch-
vakuumanlage

als ultrareine Gase ein, sie können über VG4 und V6 in den Dosierteil eingeschleust werden. Bei bekanntem Druck und Volumen können die Gaszugaben exakt erfaßt werden.

Der Zellenteil ist durch zwei hintereinandergeschaltete Kühlfallen, F1 und F2, vor rückdiffundierendem Quecksilber geschützt. Er besteht aus der Meßzelle K, einem Ionisationsmanometer IM, einem Topatron-Massenspektrometer T und einem Ampullenrechen AR, die jeweils durch quecksilberfreie Kugelschliffventile, VK2 bis VK4, abgesperrt werden können. Dieser gesamte Meßteil ist durch VK1 abzuschließen, das Kalorimeter selbst bei Gasspülungen durch VK5. Die der Diffusionspumpe P1 nachgeschaltete Pumpe P2 sorgt für Ultrahochvakuum ($p \leq 1 \cdot 10^{-5}$ Pa) im Meßbereich und ist durch das Manometerventil V2 bei den Messungen zu schließen.

2.2.0. Die Kalorimeterzelle

Zur Messung der Adsorptionswärmen dient das von Wedler (7) entwickelte und von Strothenk (8) modifizierte sphärische Kalorimeter.

Abbildung 2 zeigt eine schematische Darstellung der Meßzelle. Die Kalorimeterkugel K ist über den Rohrstützen A1 an das Vakuumsystem angeschlossen, der Außenmantel Ma ist getrennt davon über Stützen A2 und VK6 durch die Diffusionspumpe P1 evakuierbar.

Die Kalorimeterkugel K ist aus Duranglas-50 mit etwa 0,1 mm Wandstärke hergestellt und hat 50 mm Durchmesser. Zur Messung des Filmwiderstandes sind an der Innenseite der Kugel zwei ringförmige Platinfolien Pt angebracht, mit Zuleitungen über den Quetschfuß Q3. Auf die Außenseite der Kugel ist das Widerstandsthermometer Th aus bifilar gezogenem und belastetem, 10 μ m starkem Wolframdraht aufgeschmolzen (4, 8, 9). Die Stromzuführungen des Thermometers werden über Quetschfuß Q2 geleitet. Die Eisenwendel W, die an belastete Wolframsteher gepunktet ist, kann über Quetschfuß Q1 direkt elektrisch geheizt werden.

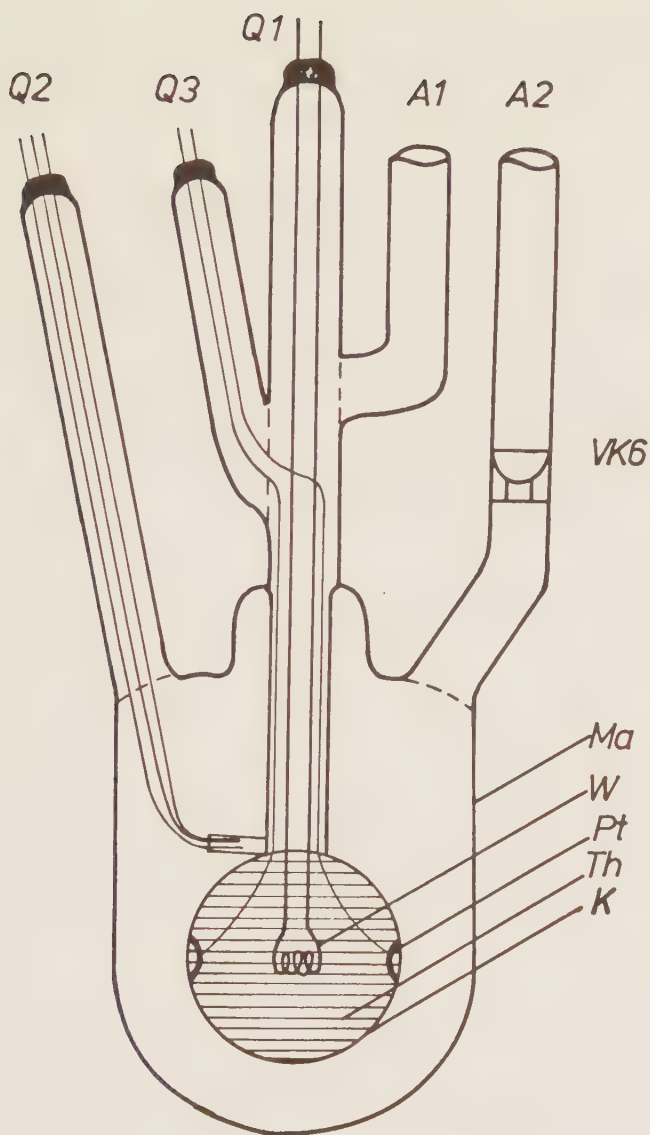


Abb. 2 Die Kalorimeterzelle

2.3.0. Registrierung der Meßgrößen

2.3.1. Temperaturmessung

Der von der Temperatur abhängige Widerstand des Thermometers wird über eine Wheatstone-Brückenschaltung registriert. Eine zusätzliche Dreipunktschaltung (10) kompensiert die Zuleitungswiderstände, Spannungsquelle ist ein 12V-Bleiakkumulator. Als Wheatstonebrücke dient eine Präzisionsdrehschaltermeßbrücke, als Nullinstrument ein Nanovoltmeter mit eingebauter Nullpunktsverschiebung. Die verstärkte Brückenspannung wird dann einem Kompensationsschreiber zugeführt. Wegen der hohen Empfindlichkeit der Meßanordnung sind alle Kabel und Gerätegehäuse abgeschirmt und geerdet.

2.3.2. Widerstandsmessung

Der Widerstand der aufgedampften Filme wird mit einer Anordnung gemessen, die im Prinzip der der Temperaturmessung entspricht. Bauelemente sind hier Drehschaltermeßbrücke, Mikrovolt-Ammeter, Spannungsteiler, Nullabgleich und Kompensationsschreiber. Auch hier sind alle Teile abgeschirmt und geerdet. Der auf hohe Geschwindigkeiten schaltbare Papiervorschub des Schreibers erlaubt die Kinetik der sehr schnellen Widerstandsänderung bei der Adsorption zu erfassen.

2.3.3. Druck- und Partialdruckmessung

Im Mantelkreis der Zelle sowie im Gasentwicklungsteil erfolgt die Druckmessung mit McLeod'schen Manometern, bis zu einem Wert von 10^{-4} Pa hinab.

Im Zellenteil erfolgt die Druckmessung auf zweierlei Weise. Mit einem Ionisationsmanometer der Firma Leybold, Modell IM 41, wird nach dem Bayard-Alpert-System der Gesamtdruck der vor-

handenen Gase in Stickstoffäquivalenten gemessen (11). Dieser Druck kann über einen Geräteausgang auf einem Schreiber registriert werden; dies ist besonders bei der Lecksuche von Vorteil.

Bei Vorhandensein mehrerer Gase ist es notwendig, den Partialdruck jeder Komponente genau zu erfassen. Hierfür steht ein Topatron-B-Massenspektrometer der Firma Leybold zur Verfügung. Die an der Apparatur angeschmolzene Meßröhre besteht aus einer Ionenquelle, einem Trennsystem von flühdistanten Gittern und einem Ionenkollektor (12).

Das Betreiben der Ionenquelle bei verschiedenen Emissionen beeinflußt die Stärke des Ionenflusses, nicht jedoch die Primärenergie der einzelnen Ionen. Letztere wird durch ein Potential zwischen Quelle und erstem Trenngitter gesteuert. Der so modifizierbare Ionenstrahl tritt dann in ein durch die Gitter gebildetes Trennsystem ein. Diese Gitter sind alternierend mit einem Hochfrequenzoszillator verbunden. Bei gegebener Anfangsgeschwindigkeit der Ionen existiert bei Eintritt in das Trennsystem eine Resonanzbedingung der Art:

$$f \cdot \sqrt{m} = \text{const} \quad [1]$$

Ähnlich der Wirkungsweise eines Linearbeschleunigers werden Ionen der Masse m bei Durchlaufen der Trenngitter durch die Hochfrequenzspannung (Frequenz f) beschleunigt. Ionen, die wegen anderer Masse der Resonanzbedingung nicht genügen, erhalten einen zu geringen Energiezuwachs und werden durch ein positives Bremspotential vor dem Kollektor reflektiert. Das Spektrum der Massen 2 bis 150 wird für einfach geladene Ionen durch Variation der Frequenz kontinuierlich durchfahren.

Der am Kollektor abzuleitende Ionenstrom ist bei vorgegebenen Daten dem Partialdruck eines Gases proportional. Angezeigt wird das Verhältnis von Masse zu Ladung. Somit kann das gleiche Gas bei mehrfacher Ladung an verschiedenen Stellen im Massenspektrum auftauchen. Solche Peaks stehen jedoch bei vorgegebener Emission, Primärenergie und Bremsspannung stets

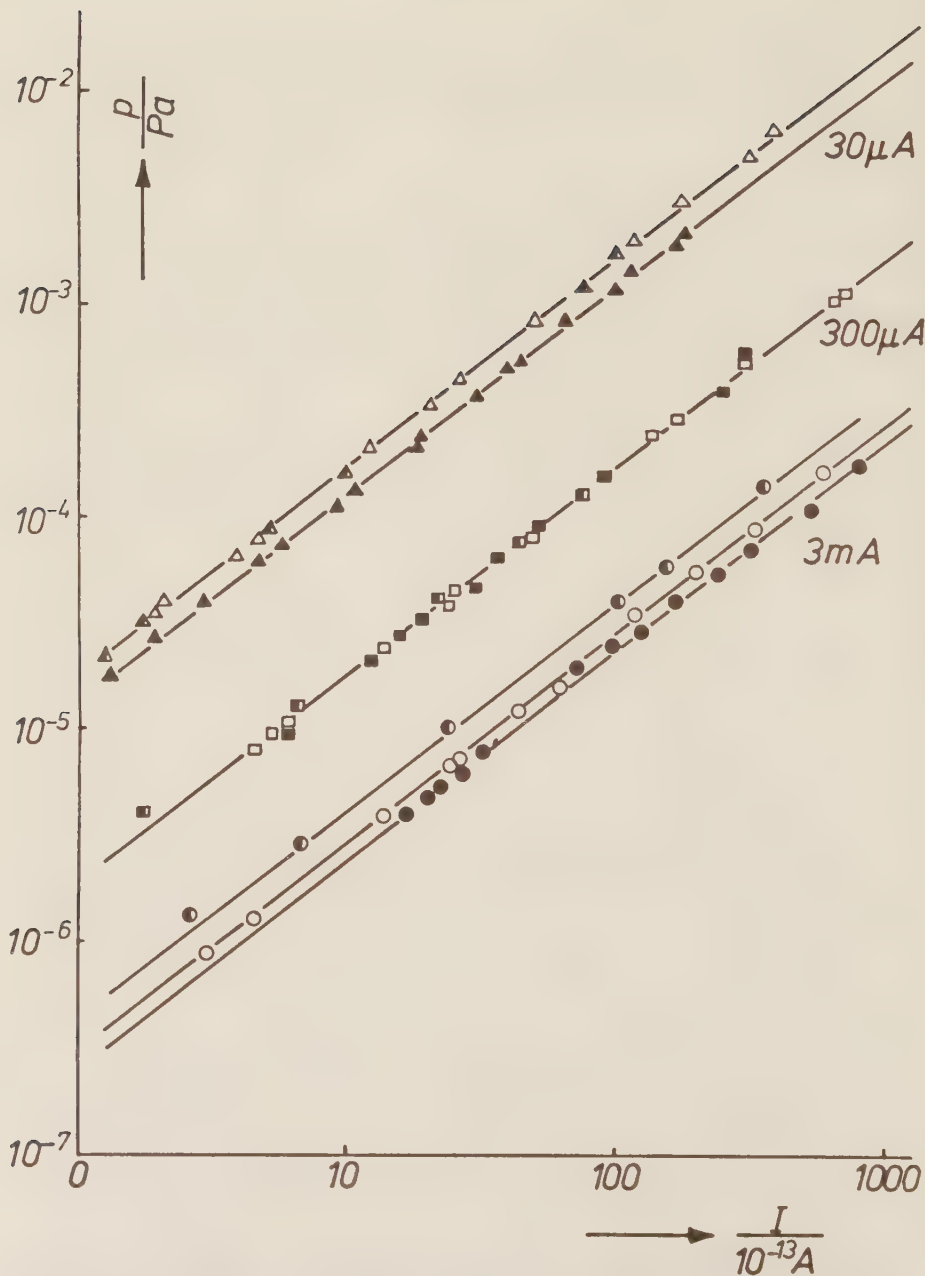


Abb. 3 Eichgeraden des Topatron-

Massenspektrometers für CO^+ ($\square \blacksquare \triangle$), H_2^+ ($\bullet \blacksquare \blacktriangle$), CH_4^+ ($\bullet \blacksquare \blacktriangle$)

im gleichen Verhältnis, sodaß es nur notwendig ist, nach dem am besten zu erfassenden Ladungsverhältnis zu eichen. Dies ist stets das einfach geladene Ion.

Im vorliegenden Fall ist der Ionenstrom gegen den wahren Druck des Gases aufgetragen. Der wahre Druck eines Gases errechnet sich durch Multiplizieren des aus dem Ionisationsmanometer erhaltenen Stickstoffäquivalentdruckes mit dem gas-spezifischen Umrechnungsfaktor (11). Abbildung 3 zeigt solchermaßen für Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Methan gemessene Eichgeraden.

Primärenergie und Bremsspannung sind hier so gewählt, daß bei den drei verschiedenen Emissionen sich die Eichgeraden etwa um den Faktor 10 in Ordinatenrichtung unterscheiden. Man erkennt, daß durch zuvor erfolgte Umrechnung in den wahren Partialdruck die Eichgeraden verschiedener Gase bei gleicher Emission aufeinanderfallen. Damit sind diese Eichgeraden geeignet zumindest eine grobe Abschätzung des Partialdruckes weiterer Gase vorzunehmen.

2.4.0. Vorbereitung der Messungen

Die Ultrahochvakuumapparatur wird circa 5 Stunden bei 630 K und arbeitenden Quecksilberdiffusionspumpen ausgeheizt. Die mit flüssigem Stickstoff eingekühlte Kühlfalle F1 verhindert ein Rückdiffundieren des Quecksilbers, friert aber andererseits auch Verunreinigungen aus. Bei geschlossenem Ventil VK1 kann dann auch sie ausgeheizt werden. Nach erneutem Einkühlen von F1 ist ein Druck von etwa $2 \cdot 10^{-4}$ Pa erreicht.

Kollektor und Anode der IM-Röhre können nun durch Elektronenbombardement bzw. direkten Stromdurchgang entgast werden, die Metallteile der Tonatronröhre lediglich durch Bombardement. Die Eisenwendel in der Meßzelle wird mehrmals durch direkte elektrische Beheizung kurz unter Aufdampftemperatur gebracht. Hierdurch und durch vorheriges Reduzieren in Wasserstoff, sowie das Abdampfen eines Vorfilmes in einer speziellen Zelle gelingt es, diese soweit zu entgasen, daß sie auch im Ultrahochvakuumbereich kaum mehr Gase emittiert.

Nach 40 bis 50 Stunden Ausheizen und wiederholtem Glühen der Metallteile bzw. Bombardieren mit Elektronen erreicht man bei heißer Apparatur einen Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ Pa. Bei halb eingekühlter Falle F1, betriebener IM- und Topatronröhre sowie glühender Eisenwendel wird die Heizung nun abgestellt. Während die Apparatur abkühlt, wird schrittweise die Kühlfalle F1 vollständig eingekühlt, danach F2. Nach etwa einer Stunde ist der Druck im Meßzellenbereich auf $2 \cdot 10^{-8}$ Pa abgesunken.

Nachdem das Ventil V1 geschlossen und Pumpe P1 abgeschaltet ist, füllt man über das Hahndreieck H und VG2 etwa $1 \cdot 10^3$ Pa Wasserstoff in den Kalorimetermantel. Hierdurch und durch Einkühlen der Meßzelle mit flüssigem Stickstoff wird eine Überhitzung und damit ein Kollabieren der hochempfindlichen Kalorimeterkugel beim Aufdampfen des Filmes verhindert. In der vorliegenden Arbeit sind die Eisenfilme mit einer Geschwindigkeit von 10 Å/min bis zu einer Stärke von 100 bis 150 Å aufgewachsen.

Beim anschließenden Entkühlen der Zelle tritt ein Druckstoß bis $2 \cdot 10^{-7}$ Pa auf, danach sinkt der Druck wieder auf den Ausgangswert von $2 \cdot 10^{-8}$ Pa ab. Es handelt sich bei den von der Eisenwendel emittierten Gasen hauptsächlich um Stickstoff, sowie geringe Mengen von Helium und Argon. Dies steht in guter Übereinstimmung mit Gentsch (14). Da auch beim Aufdampfen selbst eine massenspektrometrische Kontrolle vorgenommen wird und keine weiteren Gase gefunden werden, kann man den Film als hochrein bezeichnen. Um den Metallfilm noch in eine homogenere und zeitlich unveränderliche Struktur zu bringen, wird er bei 343 K eine Stunde lang getempert (15).

Für die eigentliche Messung wird die gesamte Kalorimeterzelle in einem Eisbad eingekühlt. Der Wasserstoff im Zellenmantel wird mit P1 abgepumpt, bis wieder Hochvakuum herrscht.

2.5.0. Bestimmung der Adsorptionswärme

2.5.1. Eichung des Kalorimeters

Die Bestimmung der Wärmekapazität C des Kalorimeters ist nach der Impulsmethode (4) als auch nach der stationären Methode (16) möglich. Bei der Impulsmethode wird die Wärme in ganz analoger Weise wie bei der Gasadsorption entwickelt. Dabei wird kurzzeitig ein elektrischer Strom über die Platinfolien durch den Film geschickt und dann die Abkühlkurve ausgewertet. Die entwickelte Wärmemenge läßt sich aus dem Schichtwiderstand, der an der Schicht abgefallenen Spannung und der Zeit des Stromflusses berechnen.

Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung setzt sich aus der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr dQ^+/dt und der der Wärmeabgabe dQ^-/dt zusammen:

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{1}{C} \cdot \left(\frac{dQ^+}{dt} + \frac{dQ^-}{dt} \right) \quad [2]$$

Hieraus läßt sich C berechnen (16):

$$C = \frac{\alpha \cdot s \cdot E^2}{10^{-4} \cdot A \cdot R_f \cdot r/C} \cdot \left(1 - \exp\left[-\frac{r}{C} \cdot t\right] \right) \quad [3]$$

Dabei ist

- α der Widerstandstemperaturkoeffizient des Widerstandsthermometers
- s der Schreiberausschlag bei einer Widerstandsänderung des Thermometers um $10^{-4} \cdot R_{Th}$
- E der Spannungsabfall am Filmwiderstand R_f
- A der Schreiberausschlag beim Abschalten des Stromes
- r/C ein Wert, der für die Abkühlgeschwindigkeit des Kalorimeters charakteristisch ist; man erhält ihn aus der Geraden, die sich bei der logarithmischen Auftragung des Schreiberausschlages $A(t)$ gegen die Zeit t ergibt.

Die so aus vielen Eichungen ermittelte Wärmekapazität der verwendeten Zelle beträgt bei 273 K 3,754 J/grad.

Eicht man nach der stationären Methode, so sendet man den Strom so lange durch den Film, bis ein thermisches Gleichgewicht erreicht ist. Analoge Überlegungen (4, 16) führen zu Formel 4:

$$C = \frac{\alpha \cdot s \cdot E^2}{10^{-4} \cdot A \cdot R_f \cdot r/C} \quad [4]$$

Die einzelnen Größen entsprechen denen der obigen Formel 3. Der Mittelwert nach der stationären Methode beträgt 3,757 J/grad. Bei 273 K beträgt die Differenz der Mittelwerte nach beiden Eichmethoden weniger als 1⁰/100. Die beiden Methoden sind hier also völlig gleichwertig.

2.5.2. Empfindlichkeit des Kalorimeters

Bei einem Thermometerwiderstand von 1904 Ω bei 273 K entspricht eine Änderung von $\Delta R/R = 10^{-4}$ bei maximaler Geräteempfindlichkeit einem Schreiberausschlag von 13200 mm. Nach der Definitionsgleichung 5 des Widerstandstemperaturkoeffizienten

$$\alpha = \frac{1}{R} \cdot \frac{\Delta R}{\Delta T} \quad [5]$$

berechnet sich hieraus: $\Delta T = 2,54 \cdot 10^{-2}$ grad. Dies bedeutet, daß bei einer Temperaturänderung von $1 \cdot 10^{-3}$ grad ein Schreiber-ausschlag von 520 mm zu verzeichnen ist.

2.5.3. Berechnung der Adsorptionswärmen

Die Widerstandsänderung bei der Chemisorption von Gasen wie Wasserstoff, Deuterium und Kohlenmonoxid verläuft nach einem Zeitgesetz, das einer Reaktion erster Ordnung entspricht. Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Adsorptionswärme nach folgender Gleichung berechnen (16):

$$q = \frac{C \cdot N_L \cdot 10^{-4}}{\alpha \cdot s \cdot F} \cdot \frac{r/C - k_D}{k_D \cdot n_a} \cdot \frac{dA}{dD} \quad [6]$$

Der erste Faktor enthält nur konstante Größen:

- C Wärmekapazität der Kalorimeterzelle
 N_L Loschmidt'sche Zahl
 α Widerstandstemperaturkoeffizient des Wolframwiderstandsthermometers
s Empfindlichkeit
F geometrische Oberfläche des Filmes.

Im zweiten Faktor befinden sich die Geschwindigkeitskonstanten k_D für den Adsorptionsprozess und r/C für die Newton'sche Abkühlung. k_D ist für schnelle Adsorptionsvorgänge praktisch die Geschwindigkeitskonstante für die Knudsen-Diffusion der Gase von der Gaspipette bzw. den Ampullen zum Film (7). Weiter ist n_a die Zahl der pro Quadratzentimeter geometrischer Filmoberfläche adsorbierten Moleküle.

dA/dD stellt die Steigung der Geraden dar, die man durch Auftragung des Schreiberausschlages $A(t)$ gegen die Differenz der Exponentialfunktionen

$$D = \exp\left(-\frac{r}{C} \cdot t\right) - \exp\left(-k_D \cdot t\right) \quad [7]$$

erhält.

2.6.0. Quantitative Analyse des Eisenfilmes

Nach Abschluß der Messungen wird der Eisenfilm mit wenigen Tropfen rauchender Salzsäure aus der Kalorimeterkugel gelöst. Das Eisen wird durch Bildung eines o-Phenanthrolin-komplexes spektralphotometrisch bestimmt (17). Die dabei auftretenden Mengen liegen bei 6 bis $9 \cdot 10^{-4}$ g, dies entspricht bei einer geometrischen Oberfläche des Eisenfilmes von $77,5 \text{ cm}^2$ einer Stärke von 100 bis 150 Å .

3.0.0. Belegungsabhängigkeit des Schichtwiderstandes, der Adsorptionswärme sowie des Gleichgewichtsdruckes im System Fe/D₂ und Vergleich mit Fe/H₂ bei 273 K

Über die Belegungsabhängigkeit des Schichtwiderstandes und der Adsorptionswärme ist für das System Fe/H₂ und Meßtemperatur 273 K an mehreren Stellen (13, 18, 19) berichtet, am ausführlichsten aber von Geuß (13) diskutiert worden. Es stehen aber nirgends massenspektrometrische Aussagen über die überstehende Gasphase diesen Messungen zur Seite.

Ebenso ist bis heute nichts über direkte Bestimmungen des Widerstandsverlaufs, der differentiellen Adsorptionswärme sowie der Gasphase im System Fe/D₂ bekannt geworden. Da keine gravierenden Unterschiede im Verhalten der beiden Wasserstoffisotopen vermutet werden können, ist es notwendig, den Untersuchungen mit Deuterium nochmals solche mit Wasserstoff zur Seite zu stellen.

3.1.0. Belegungsabhängigkeit des Schichtwiderstandes

Die Belegungsabhängigkeit des Schichtwiderstandes ist bei der Adsorption von Deuterium der von Wasserstoff gleich. Auch beim Isotop zeichnet sich eine durch Widerstandserhöhung, β_2 , und eine durch Widerstandserniedrigung, β_1 , charakterisierte Adsorptionsphase (13) ab, Abb.4. Das daraus resultierende Widerstandsmaximum liegt wie bei Wasserstoff bei 53⁰/o der Vollbelegung. Normiert man auf monomolekulare Belegung und $\Delta R/R_{\text{max}}$, so fallen die Widerstandskurven für Wasserstoff und Deuterium aufeinander. Ein Isotopeneffekt kann hier trotz der hohen Meßempfindlichkeit nicht gefunden werden.

Um herauszufinden, in welcher Weise die adsorbierten Molekeln den Widerstand des Eisenfilmes beeinflussen, ist noch in Abb.4 die sich aus der Nordheimregel (22) ergebende Parabel

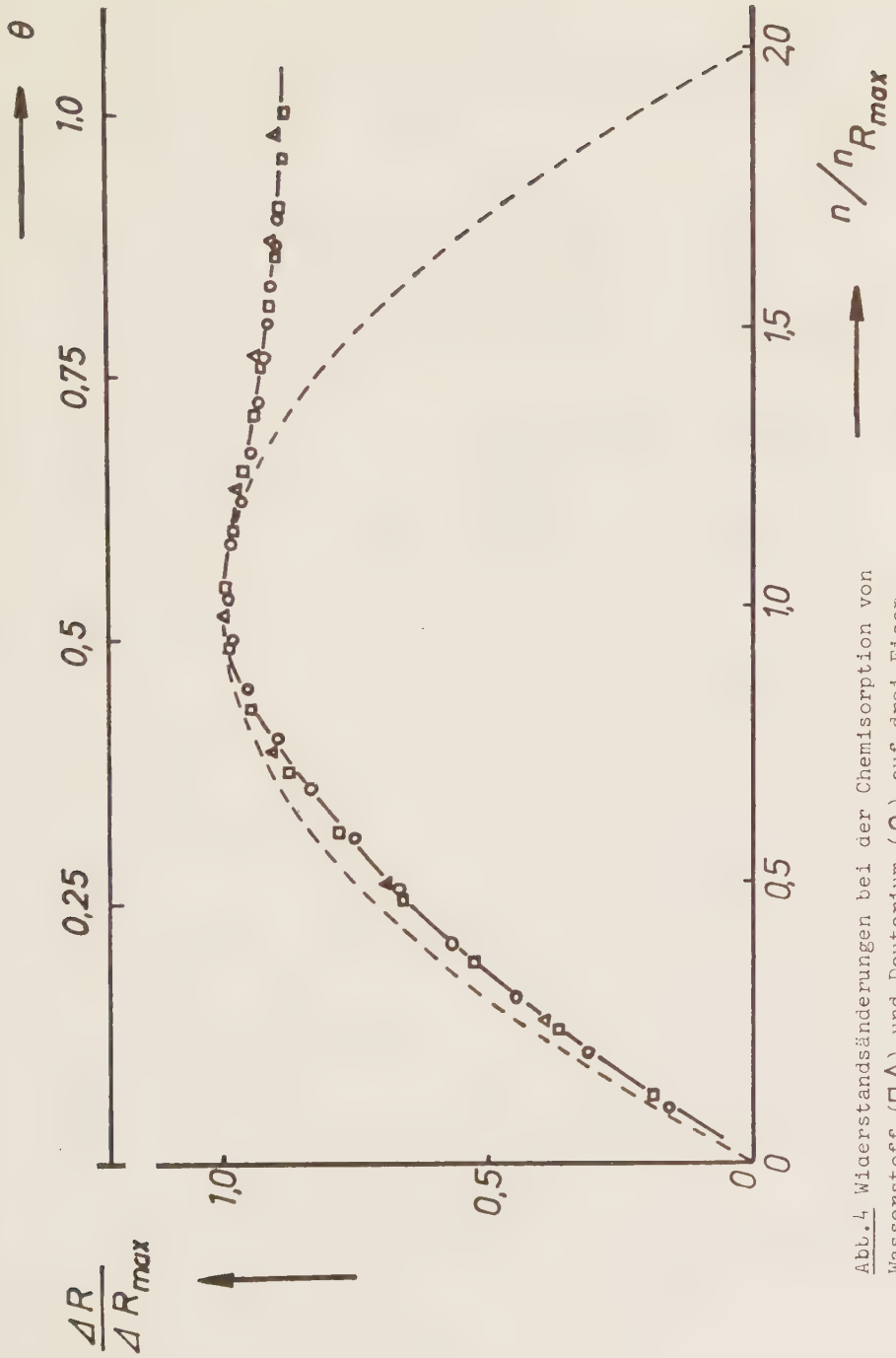


Abb. 4 Widerstandsänderungen bei der Chemisorption von Wasserstoff ($\square \Delta$) und Deuterium ($\circ$) auf drei Eisenfilmen in Abhängigkeit von der Belegung

in Bezug zum Widerstandsverlauf gesetzt:

$$\varrho_n = k (1 - x) x \quad [8]$$

ϱ_n ist der temperaturunabhängige Anteil des spezifischen Widerstandes nach der Matthiessenregel, er wird durch Legieren bewirkt. Die Konstante k ist vom Streuquerschnitt des Wirtsgitters und dem Legierungspartner abhängig, x ist der Atombruchteil des Legierungspartners. Die Nordheimregel ist für Substitutionskristalle hergeleitet unter der Voraussetzung statistischer Verteilung der Partner auf die Gitterplätze und gleicher Streuquerschnitte.

Wegen Bezug der Parabel auf das Widerstandsmaximum ist in Abb.4 nicht nur nach der Belegung $\Theta = 1$, sondern auch nach der Belegungsabhängigkeit $n/n_{\Delta R_{\max}}$ normiert.

Im Gegensatz zu den Systemen Pd/H₂ (23) und Ni/H₂ (24) kann hier der Widerstandsverlauf nur bedingt durch die Nordheimregel wiedergegeben werden. Ein leichter Knick in der Widerstandskurve bei $n/n_{\Delta R_{\max}} = 0,45$ - dies entspricht $\Theta = 0,25$ - ist in dieser Auftragung besser zu erkennen als in den Abbildungen 5 und 6. Dieser vor allem bei tieferen Temperaturen (13, 24) deutliche Knick fällt mit einem Absinken der differentiellen Adsorptionswärmen von einem ersten auf ein zweites Plateau zusammen, Abb.5 und 6. Dies gilt sowohl für Wasserstoff als auch für Deuterium.

Geuß (13) hat diesen Tatbestand mit den beim kubisch raumzentrierten Eisen besonders ins Gewicht fallenden unterschiedlich indizierten Kristallflächen begründet. Eine solche Abhängigkeit von der Oberfläche zeigt aber dann, daß beim Eisen der Einfluß adsorbierter Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekeln auf den Schichtwiderstand nur bedingt mit Hilfe der Nordheimregel gedeutet werden kann.

3.2.0. Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme von Wasserstoff und Deuterium an Eisenfilmen

Die Abb.5 zeigt den Verlauf der Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung mit Deuterium, Abb.6 den Vergleich mit Wasserstoff. In die graphischen Darstellungen ist nochmals der Verlauf des Schichtwiderstandes eingetragen. Die Belegung ist auf monomolekulare Bedeckung, $\Theta = 1$, normiert.

Der prinzipielle Verlauf der differentiellen Adsorptionswärme des Deuteriums am Eisen entspricht völlig dem des Wasserstoffes, Abb.6. Für geringe Belegung weist Deuterium mit einer Wärme von 104,6 kJ/mol einen um 6 kJ/mol, d.h. hier 6^o/o höheren Wert als Wasserstoff mit 98,6 kJ/mol auf. Diese prozentuale Differenz wird bis zum Erreichen der monomolekularen Bedeckung beibehalten.

Es könnte nun angenommen werden, daß dieser geringe Unterschied eventuell durch das Messen an verschiedenen Filmen verursacht ist. Dagegen spricht jedoch eindeutig die sehr hohe Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der vorliegenden Messungen, auch an verschiedenen Filmen. Das zeigt das Aufeinanderfallen der beiden Wärmekurven des Wasserstoffes in Abb.6, die an verschiedenen Filmen gewonnen wurden. Diese für Wasserstoff geltende Kurve läßt sich wiederum mit den Ergebnissen von Geuß (13) und Fisch (18) gut zur Deckung bringen.

Es kann somit gezeigt werden, daß unter den eingangs beschriebenen Bedingungen hergestellte Eisenfilme sich lediglich in ihrem Aufnahmevermögen für Gase unterscheiden. Im durchschnittlichen Falle ist dieses für Wasserstoff bzw. Deuterium $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle pro cm^2 geometrischer Filmoberfläche (Moleküle/ cm^2). Das Fassungsvermögen der einzelnen Filme schwankt etwas um diesen Mittelwert. Dies liegt an der Schichtdicke und damit dem Rauigkeitsfaktor der einzelnen Filme. Der Rauigkeitsfaktor beträgt hier, mit der Filmstärke ansteigend, circa 2 bis 3, d.h. die wahre Filmoberfläche beträgt das

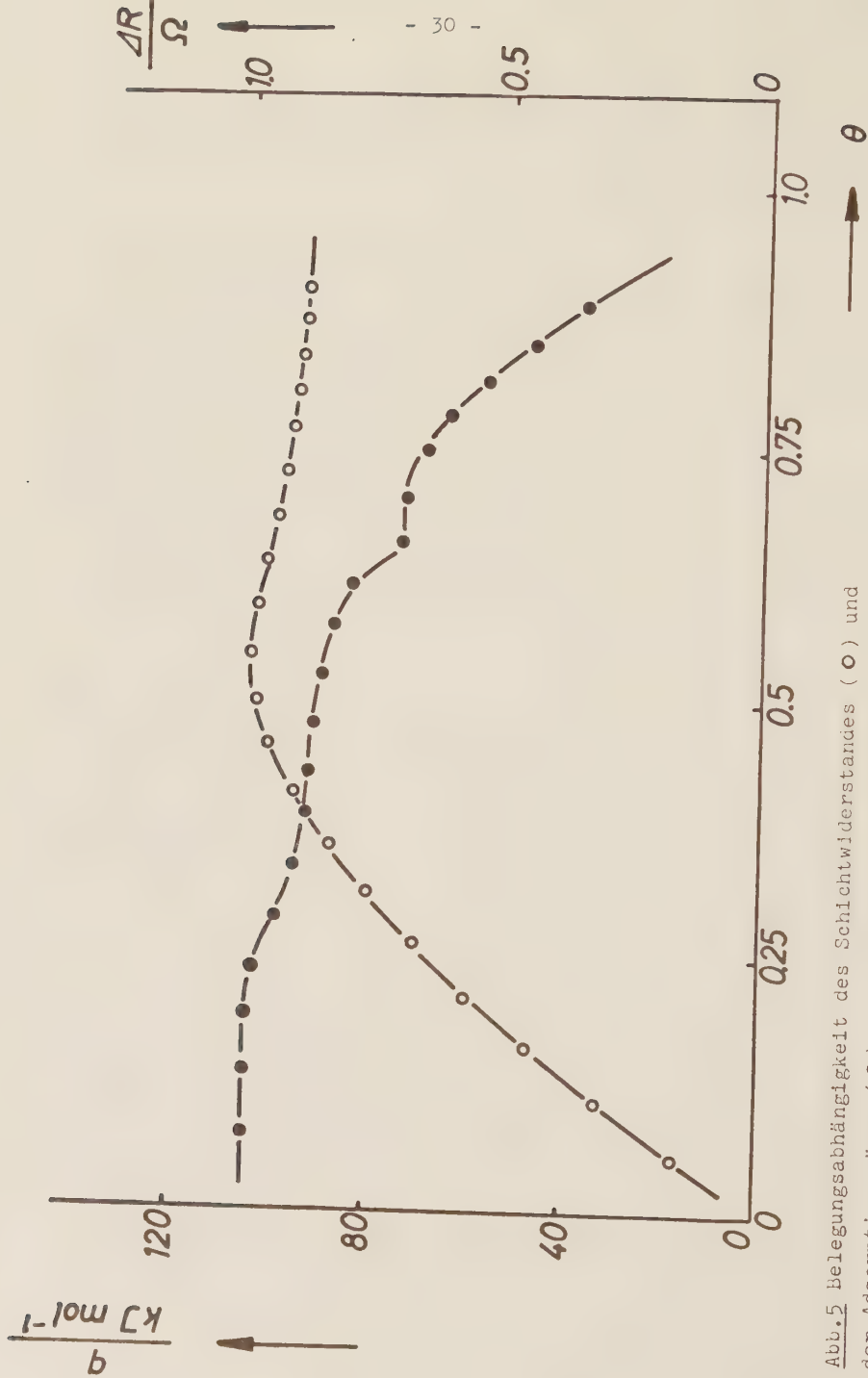


Abb. 5 Belegungsabhängigkeit des Schichtwiderstandes ($\circ$) und der Adsorptionswärme ($\bullet$) bei der Adsorption von Deuterium



Abb. 6 Widerstandsänderungen bei der Chemisorption von Wasserstoff (O Δ) und Deuterium (O) auf drei Eisenfilmen und Adsorptionswärmen (■▲, ●) in Abhängigkeit von der Belegung

$\lg \frac{p}{P_a}$

$\frac{p}{10^{-3} P_a}$

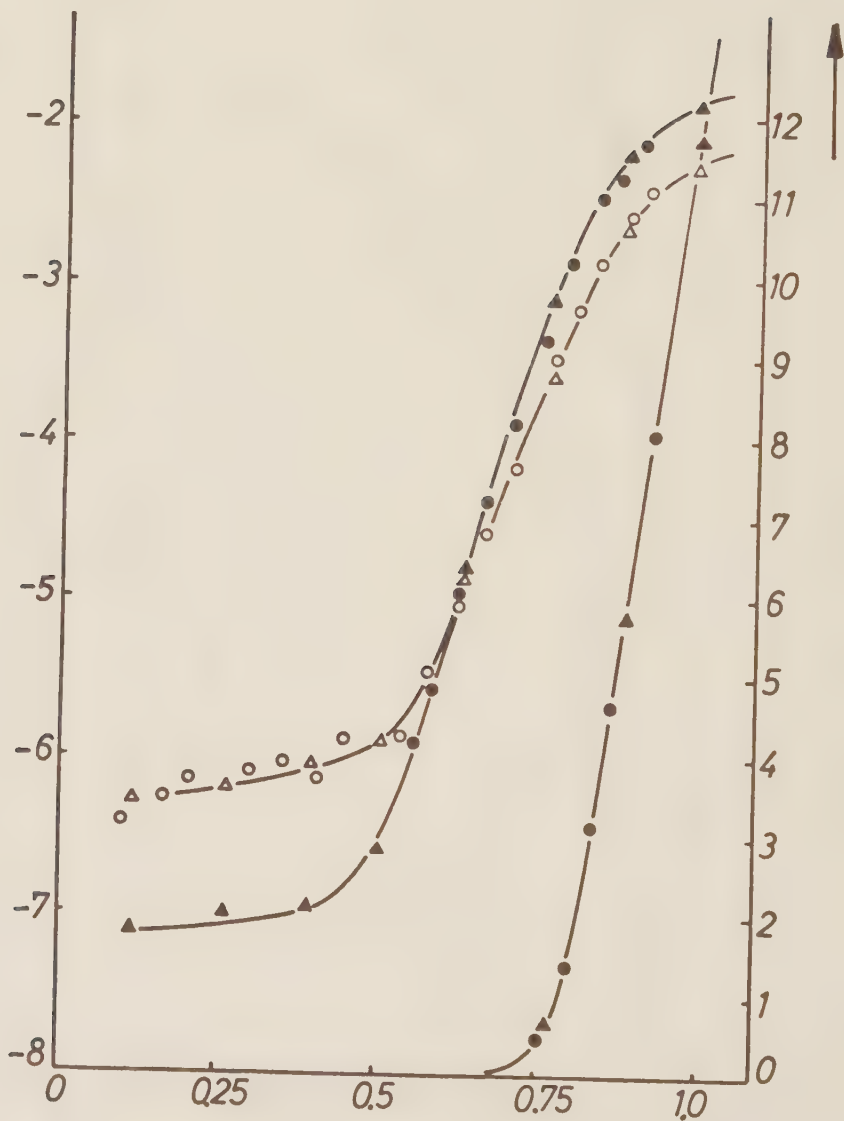


Abb.7 Abhängigkeit des Partialdruckes von der Belegung zweier Eisenfilme mit Wasserstoff (▲) und Deuterium (●) sowie des Gesamtdruckes (○ △)

2- bis 3-fache der geometrischen Oberfläche, die aber allein hier exakt erfaßt werden kann (20). Die Zusammensetzung der Oberfläche des Metallfilmes aus den verschiedenen indizierten Kristallflächen schwankt bei weitem nicht in diesem Ausmaße, wie der Verlauf der differentiellen Adsorptionswärme zeigt. Dies wurde im gleichen System auch von Fisch (5, 18) gefunden.

Im wesentlichen stellt die gemessene Adsorptionswärme q den Unterschied zwischen den Bindungsenergien E_B im Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekül und im Adsorptionskomplex FeH bzw. FeD dar:

$$q_H = 2 E_B (Fe-H) - E_B (H-H) \quad [9]$$

$$q_D = 2 E_B (Fe-D) - E_B (D-D) \quad [10]$$

Aus beiden Gleichungen lassen sich durch Einsetzen der bekannten Größen (21) die Bindungsenergien für den Oberflächenkomplex FeH zu 268,2 kJ/mol und für FeD zu 275 kJ/mol berechnen.

Der beobachtete Isotopieeffekt $q_D - q_H$ ist dann eine Folge der unterschiedlichen Nullpunktsenergien im Wasserstoff- bzw. Deuteriummolekül und im Adsorptionskomplex FeH bzw. FeD .

3.3.0. Abhängigkeit des Wasserstoff- bzw. Deuteriumgleichgewichtsdruckes von der Belegung der Eisenfilme

In Abb.7 ist der Druckverlauf bei der Belegung von einem Eisenfilm mit Wasserstoff und von einem mit Deuterium aufgetragen.

Bei der Belegung bis $\theta = 0,5$ liegt der Wasserstoff- bzw. Deuteriumpartialdruck nahezu konstant bei $1 \cdot 10^{-7}$ Pa. In diesem Bereich ist der Gesamtdruck um nahezu eine Zehnerpotenz höher als der Partialdruck. Das diesen Druck verursachende Gas ist zu 95% Helium, es diffundiert durch die Glaswände. Daneben lassen sich noch geringe Mengen an Stickstoff nachweisen.

Geht man zu höheren Belegungen über, so steigt der Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffes bzw. Deuteriums an, bis er den Hauptteil - über 99⁰/o - des Gesamtdruckes ausmacht. Daß in dieser Abbildung der Gesamtdruck bei höheren Belegungen scheinbar niedriger als der Partialdruck der Wasserstoffisotopen ist, liegt daran, daß er sich - wie eingangs erwähnt - vernünftigerweise nur in Stickstoffäquivalenten messen läßt. Bei Erreichen der monomolekularen Bedeckung mißt der Wasserstoff- bzw. Deuteriumgleichgewichtsdruck dann etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Pa. Der auf Grund der unterschiedlichen Adsorptionswärme zu erwartende Unterschied im Gleichgewichtsdruck läßt sich bei der gegebenen Meßgenauigkeit des Topatrons nicht auflösen.

Das leicht irreführende Bild der logarithmischen Auftragung ergänzt im rechten Teil der Abb. 7 der Wasserstoff- bzw. Deuteriumpartialdruck in linearem Maßstab. Man erkennt, daß erst ab $\theta = 0,75$ geringste Mengen an Wasserstoff bzw. Deuterium in der Gasphase verbleiben, dann aber ein steiler Anstieg des Partialdruckes zu verzeichnen ist. Die bei Erreichen der monomolekularen Bedeckung in der Gasphase befindliche Gasmenge entspricht erst etwa der Hälfte einer Gaszugabe, weitere Zugaben werden nicht mehr adsorbiert.

Da in den vorliegenden Messungen sowohl der Druckverlauf als auch die Belegung exakt erfaßt sind, ist es von Interesse für die Deuteriummessung, bei der sehr kleine Belegungsschritte gewählt wurden, die Adsorptionsisotherme nach Langmuir (25) aufzustellen.

Für molekulare Adsorption gilt:

$$n = \frac{n_m \cdot p}{1/b + p} \quad [11]$$

für dissoziative:

$$n = \frac{n_m \cdot \sqrt{b \cdot p}}{1 + \sqrt{b \cdot p}} \quad [12]$$

Hierin bedeuten n_m die monomolekulare Bedeckung, n die augenblickliche; p ist der Gleichgewichtsdruck und b eine Konstante,

in welche unter anderem die Zustandssummen einer Molekel im adsorbierten und im gasförmigen Zustand eingehen (25).

Sowohl für die molekulare als auch für die dissoziative Adsorption ergeben sich keine exakten Geraden und die n_m -Werte beider Auswertverfahren liegen mit

$$n_m \text{ (molekular)} = 23,8 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2 \quad \text{bzw.}$$

$$n_m \text{ (dissoziativ)} = 24,6 \cdot 10^{14} \text{ Moleküle/cm}^2 \quad \text{sehr nahe bei-}$$

einander.

Gleichwohl bestätigt die Mehrzahl der Autoren dissoziative Adsorption des Wasserstoffes bzw. Deuteriums am Eisen bei Raumtemperatur (26 bis 29). Daneben aber diskutieren Ertl (30) für Übergangsmetalle am Beispiel des Nickels und Külbel (31) speziell für Eisen bei tieferen Temperaturen auch molekular adsorbierten Wasserstoff.

Experimentell nachgewiesen wurde molekularer Wasserstoff am Eisen in Desorptionsspektren (24) nach Adsorption bei 77 K und nur bei Belegungen oberhalb der monomolekularen.

4.0.0. Belegungsabhängigkeit des Widerstandes, der Adsorptionswärme sowie des Gleichgewichtsdruckes im System Fe/CO bei 273 K

4.1.0. Belegungsabhängigkeit des Schichtwiderstandes

4.1.1. Meßergebnisse

Die gemessene Widerstandsänderung ergibt sich aus der Differenz zwischen dem Filmwiderstand bei der Belegung n in 10^{14} Molekülen pro cm^2 geometrischer Filmoberfläche ($\text{Moleküle}/\text{cm}^2$) und dem Widerstand des unbelegten Filmes.

In Abb.8 ist die so gemessene Widerstandsänderung des Filmes in Ohm gegen die Belegung n aufgetragen.

Bei sehr niedriger Belegung zeigt die Widerstandskurve einen nahezu linearen Anstieg, um dann allmählich abzuflachen und bei Erreichen der monomolekularen Bedeckung in eine Horizontale überzugehen. Der absolute Wert der Widerstandsänderung des $116 \text{ \AA}$ starken Eisenfilmes ist bei Erreichen der Monobelegung $3,3 \Omega$, dies entspricht etwa 8% des Gesamtwiderstandes der Schicht. Weitere Kohlenmonoxidzugaben verursachen dann keinerlei Änderung des Widerstandes mehr.

Da hier im Gegensatz zu Nickel (6, 32, 33) und in Übereinstimmung mit Ponc (26) die Widerstandskurve kein charakteristisches Maximum aufweist, können die Daten dreier Filme nur nach dem Endwert der Widerstandszunahme bei Erreichen der monomolekularen Belegung normiert werden. Die monomolekulare Belegung sei als jene definiert, die sich aus dem Schnittpunkt der extrapolierten Kurve des Wärmeverlaufes mit der Abszisse ergibt, Abb.8 und 9. Eine solche Normierung ist in Abb.9 geschehen; man erkennt in der graphischen Auftragung, daß alle drei Eisenfilme den gleichen Widerstandsverlauf zeigen und sich somit zur Deckung bringen lassen.

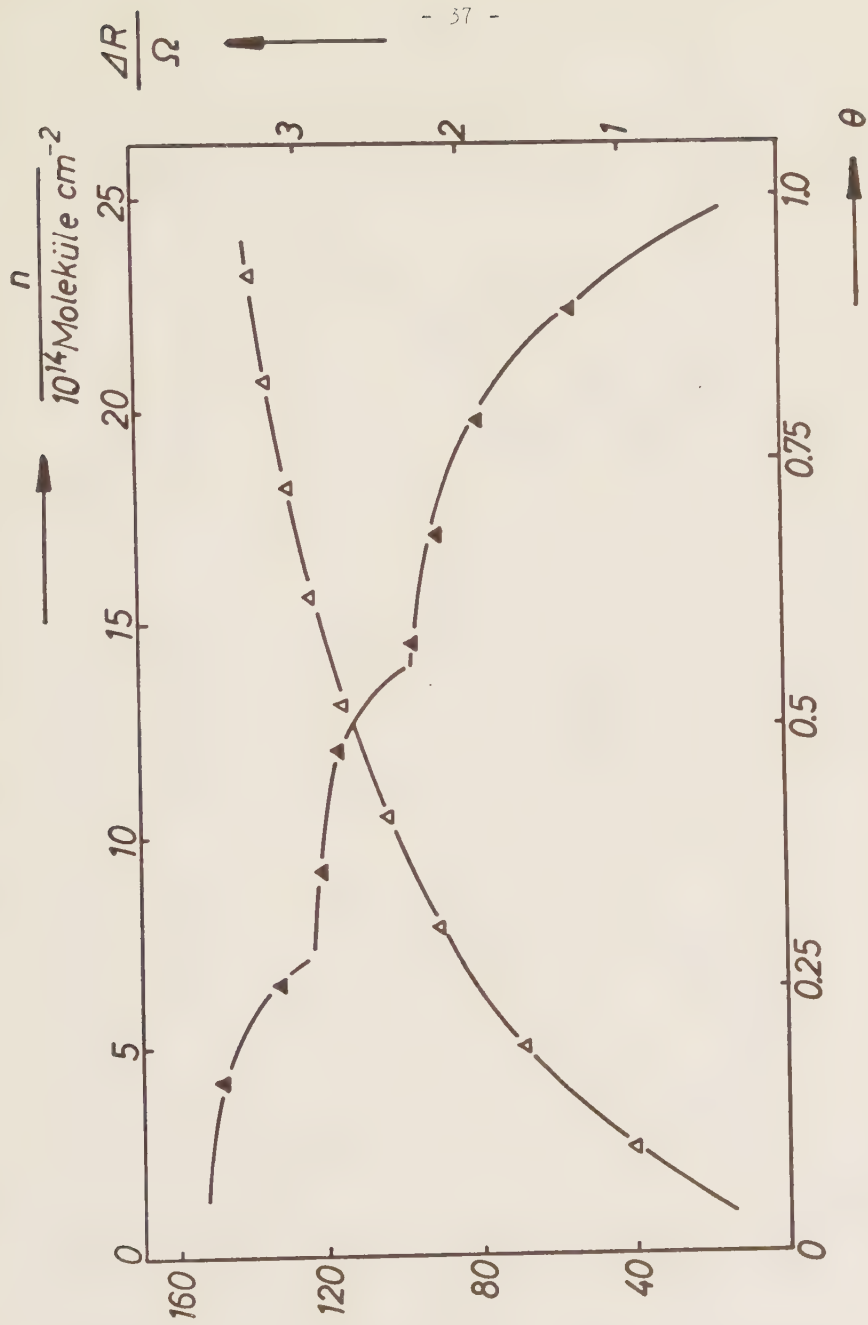


Abb. 8 Abhängigkeit des Schichtwiderstandes (Δ) und der Adsorptionswärme ($\blacktriangle$) von der Belegung eines Eisenfilmes mit Kohlenmonoxid

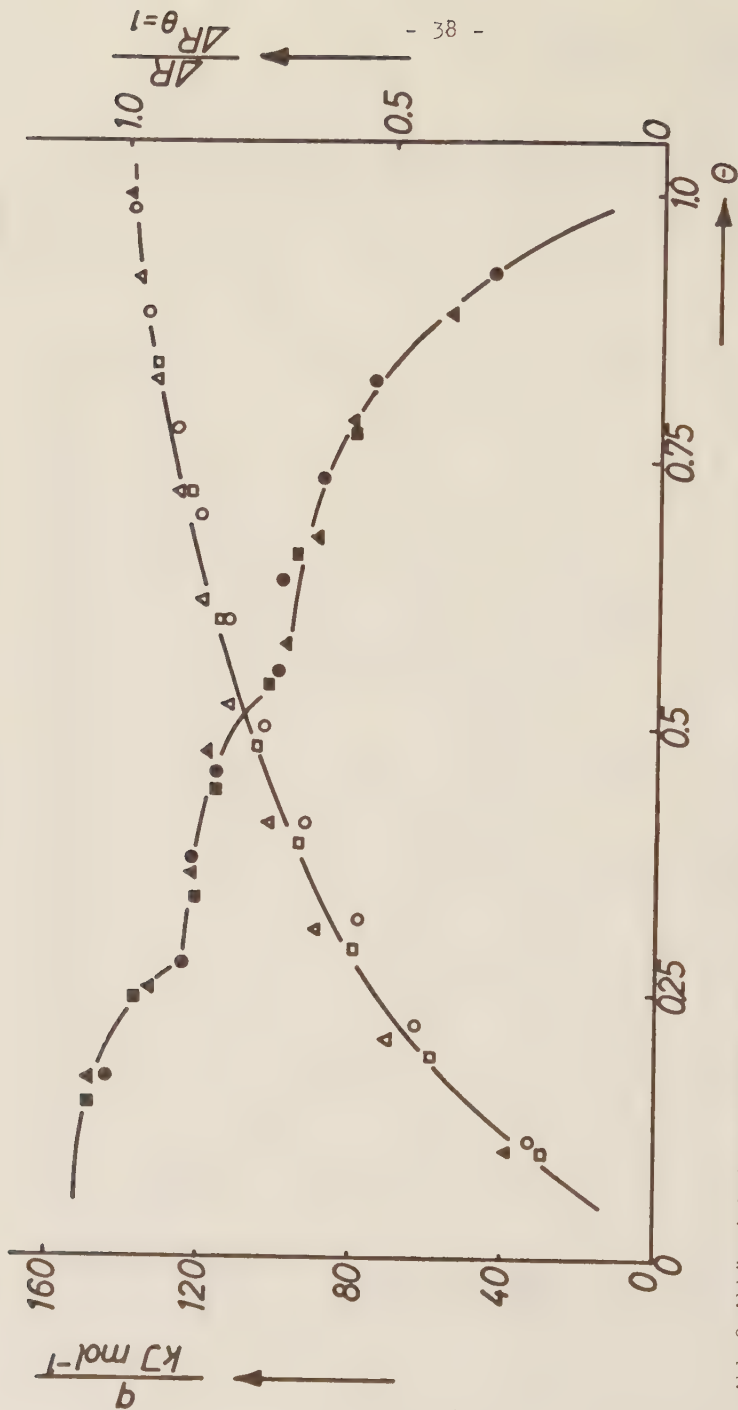


Abb. 9 Abhängigkeit des Schichtwiderstandes (○ □ Δ) und der Adsorptionswärme (● ■ ▲) von der Belegung dreier Eisenfilme mit Kohlenmonoxid

4.1.2. Diskussion dieser Ergebnisse

Die Deutung der durch Adsorption verursachten Widerstandsänderung eines Metallfilmes ist an mehreren Stellen diskutiert worden (34, 35, 37, 38).

Wißmann (39, 40) entwickelte einen Ansatz, bei dem die adsorbierten Teilchen als punktförmige Streuzentren betrachtet werden, welche den elektrischen Widerstand ähnlich beeinflussen wie entsprechende Zentren im kompakten Metall. Unter der Annahme freier Elektronen und kleiner Adsorbatkonzentrationen gilt für den Beitrag der zusätzlichen Streuung zum Widerstand:

$$\Delta \varrho = \varrho_0 \cdot l_0 \cdot A \cdot (n/d) \quad [13]$$

ϱ_0 ist der spezifische Widerstand des kompakten Materials, das die gleiche Störstellenkonzentration wie der Film aufweist, l_0 die entsprechende mittlere freie Weglänge, A der effektive Streuquerschnitt, d die Schichtdicke des Filmes. n/d entspricht der auf das Volumen des Metallfilmes bezogenen Konzentration an adsorbierten Teilchen.

Für die Anfangssteigung gilt dann:

$$(d\Delta \varrho / dn) = \varrho_0 \cdot l_0 \cdot A \cdot 1/d \quad [14]$$

Gleichzeitig gilt die von Wenzel (37) aufgestellte Formel:

$$\varrho = - \frac{R \cdot d \cdot \pi}{\ln(\operatorname{tg} \delta / 2)} = R \cdot d \cdot F \quad \Delta \varrho = \Delta R \cdot d \cdot F \quad [15]$$

Hierin bedeutet δ den Winkel, unter dem die Ringfolien vom Mittelpunkt der Zelle aus gesehen werden, F den Geometriefaktor der Zelle und R den Widerstand der Eischicht. Der Geometriefaktor der verwendeten Zelle beträgt 1,29. Für die in Abb. 8 dargestellte Messung errechnet sich bei einer Schichtdicke von $117 \text{ \AA}$:

$$\varrho_0 \cdot l_0 \cdot A = 6,3 \cdot 10^{-27} \Omega \text{ cm}^4 / \text{Molekül CO}$$

In der Literatur (6, 33, 41) findet man für das System Ni/CO einen mittleren Wert von $2 \cdot 10^{-27} \Omega \text{cm}^4$ /Molekül CO bei vergleichbaren Filmstärken.

4.2.0. Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme und des

Gleichgewichtsdruckes im System Fe/CO bei 273 K, Meßergebnisse

4.2.1. Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme

Die Abb.8 zeigt die bei 273 K gemessene Adsorptionswärme von Kohlenmonoxid an einem Eisenfilm als Funktion der Belegung n .

Als mittlerer Wert der monomolekularen Belegung bei drei verschiedenen Messungen hat sich $26,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² herausgestellt. Normiert man die Wärmekurven dieser Messungen auf Mono belegung, so erhält man Bild 9.

Die Reproduzierbarkeit ist gut, die Meßgenauigkeit aber nicht so ausgezeichnet wie bei Wasserstoff, aus apparativen Gründen. Kohlenmonoxid wird, im Gegensatz zum Wasserstoff bzw. Deuterium bei der Messung am reinen Film, stets aus Ampullen zugegeben. Diese werden an einer eigenen Apparatur abgefüllt. Beim Abschmelzen mag es zu geringen Temperaturunterschieden der einzelnen Ampullen kommen, andererseits ist deren Volumen nur etwa mit einer Genauigkeit von $\pm 1\%$ bestimmbar.

Der Verlauf der differentiellen Adsorptionswärme zeigt drei Stufen. Bei einer ersten - bei $\Theta = 0,27$ endend - sinkt die Wärme von 153 kJ/mol auf 122 kJ/mol ab, bei einer zweiten - bei $\Theta = 0,55$ endend - auf 95 kJ/mol. Die dritte Stufe endet bei Vollbelegung - $\Theta = 1$ - und bringt einen Abfall auf unmeßbar kleine Chemisorptionswärmen. Allerdings muß auch erwähnt werden, daß eine Messung unterhalb $\Theta = 0,1$, dies entspricht etwa einer ersten Gaszugabe, nicht möglich ist, da in diesem Bereich - trotz einer Gasspülung bis VK5 vor Versuchsbeginn - noch Kohlenmonoxid an den hochausgeheizten Glaszuführungen der Meßzelle adsorbiert wird. Bei $\Theta = 0,95$ ist die freiwerdende Wärme so gering geworden, daß sie selbst mit der

vorliegenden hochempfindlichen Meßmethode nicht mehr exakt erfaßt werden kann.

Brennan (42) findet für niedere Belegung eine Adsorptionswärme von 193 kJ/mol. Jedoch hat sich anhand neuerer Untersuchungen herausgestellt, daß allgemein die Werte dieses Autors zu hoch liegen (6, 43). Bagg und Tompkins (44) geben bei 293 K eine Wärme von 134 kJ/mol an. Da die Vakuumbedingungen bei ihnen relativ schlecht sind, kann man vermuten, daß eine gewisse Vorbelegung den eigentlichen Meßwert verfälscht. Diese Vermutung wird durch die Tatsache gestützt, daß die von diesen Autoren angegebene Wärme für das System Fe/H₂ mit 151 kJ/mol, bzw. bei anderer Lesart 134 kJ/mol, viel zu hoch ist, was immer - wie in einem späteren Kapitel gezeigt - dann der Fall ist, wenn der Eisenfilm eine Vorbelegung trägt. Kölbel und Roberg (45) messen an Eisenfällungskatalysatoren bei 308 K eine Wärme von 142 kJ/mol.

4.2.2. Massenspektrometrische Untersuchung der überstehenden Gasphase

Der in Abb.8 gezeigten Messung ist eine massenspektrometrische Untersuchung der überstehenden Gasphase zur Seite gestellt, Abb.10.

Bis $\Theta = 0,75$ werden alle Kohlenmonoxidzugaben quantitativ adsorbiert, der Gleichgewichtsdruck bewegt sich im Bereich von 10^{-6} Pa. Daß der Gesamtdruck bei der Kohlenmonoxidmessung - wie schon bei der Messung mit Wasserstoff - für niedere Belegung wesentlich höher ist als der Partialdruck, liegt hier zu 95% an Helium. Dieses diffundiert beim Lagern der Ampullen durch das 1/10 mm starke Zertrümmerungsventil aus Glas (6, 33). Den Rest stellt Stickstoff dar, und interessanterweise Methan. Dieses dürfte bei der Herstellung der Kohlenmonoxidampullen, deren Füllung durch thermische Zersetzung von Calciumoxalat (33) erreicht wird, entstanden sein.

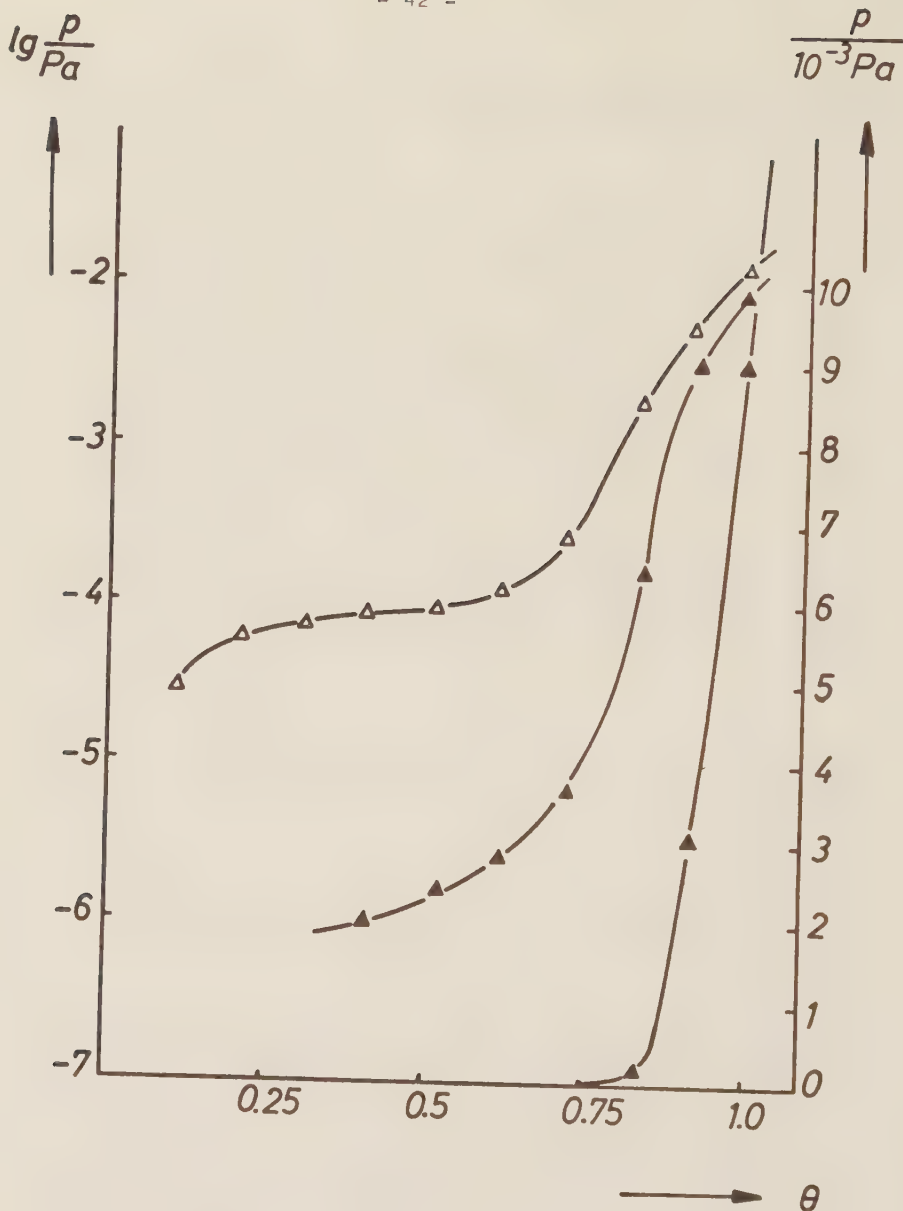


Abb.10 Abhängigkeit des Partialdruckes ($\blacktriangle$) und des Gesamtdruckes (Δ) von der Belegung eines Eisenfilmes mit Kohlenmonoxid

Bis zur Vollbelegung, $\Theta = 1$, steigt der Kohlenmonoxidpartialdruck dann auf $1 \cdot 10^{-2}$ Pa an und macht damit wieder über 99% des stets in Stickstoffäquivalenten gemessenen Totaldruckes aus.

Deutlicher werden die Verhältnisse bei linearer Auftragung, zugehörig zur rechten Ordinate in Abb.10. Dieser Druckverlauf ähnelt stark dem von Schroll (6) angegebenen für das System Ni/CO.

4.3.1. Diskussion des Verlaufs der differentiellen Adsorptionswärme sowie des Gleichgewichtsdruckes

Der charakteristische Verlauf der differentiellen Adsorptionswärme des Kohlenmonoxids am Eisen läßt sowohl an eine Adsorption des Kohlenmonoxids an verschiedenen indizierten Kristallflächen mit flächenspezifischer Adsorptionswärme denken, als auch das Vorliegen diverser Adsorptionsphasen. Ersteres entspräche einer Heterogenität a priori mit von vornherein ungleichwertigen Adsorptionsplätzen, letzteres einer induzierten Heterogenität.

Röntgenographische (46) und photoelektrische (47) Untersuchungen haben gezeigt, daß unter eingangs geschilderten Bedingungen aufgedampfte Eisenfilme mit kubisch raumzentriertem Metallgitter vorwiegend die nieder indizierten Flächen Fe(100), Fe(110), Fe(111) aufweisen. Geuß (13) konnte beim System Fe/H₂ die Vermutung nahelegen, daß innerhalb der mit β_2 bezeichneten Adsorptionsphase - $\Theta \leq 0,53$ - der Verlauf der Adsorptionswärme durch Adsorption des Wasserstoffes an verschiedenen indizierten Kristallflächen mit verschiedener Adsorptionswärme verursacht wird. Dies entspricht einer Heterogenität a priori.

Ein zweite mit β_1 bezeichnete Adsorptionsphase ist allein einer induzierten Heterogenität zuzuschreiben.

Es muß jedoch berücksichtigt werden, daß der dissoziativ (26 bis 29) gebundene Wasserstoff mit seinem kleinen Atomradius einen wesentlich geringeren Durchmesser als die Kohlenmonoxidmolekel besitzt und somit erheblich besser sich den heterogenen Beschaffenheiten wie Mulden und Furchen der verschieden indizierten Oberflächen anpassen kann.

Bei Versuchen mit Einkristallen aus Palladium haben Ertl und Koch (48) gezeigt, daß trotz der in geometrischer Hinsicht sich erheblich unterscheidenden Kristallflächen Pd(111) und Pd(100, 110) die Adsorptionswärmen des Kohlenmonoxids sich nur geringfügig unterscheiden. Auch bei Nickel finden Ertl und Doyen (49), daß bei Ni(100)- bzw. Ni(110)-Einkristallflächen die Kohlenmonoxidadsorptionswärmen mit 126 kJ/mol gleich sind, einen etwas geringeren Wert weist allerdings die Ni(111)-Fläche auf. So folgert denn auch Wedler (19), daß die Strukturierung der Wärmekurve bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf Nickel kaum den verschieden indizierten Kristallflächen allein zuzuschreiben ist. Allerdings unterscheiden sich beim kubisch flächenzentrierten Nickel und Palladium die Gitterebenen in ihrer Strukturierung weniger als beim kubisch raumzentrierten Eisen.

Kadura und Opitz (50) nehmen einen Adsorptionskomplex FeCO so an, daß dieser von den anderen Metallatomen als etwas losgelöst zu betrachten sei und mit darunter liegenden Metallatomen geringere Wechselwirkung besteht, d.h. flächenunspezifisch zu betrachten ist. Kölbel und Tillmetz (31) finden mit der halbempirischen Hückeltheorie, daß Eisen Kohlenmonoxid in mindestens zwei Chemisorptionszuständen unterschiedlicher Energie aufnimmt.

Ein Adsorbieren des Kohlenmonoxids an den unterschiedlich indizierten Kristallflächen des Eisens, bzw. ungleichwertigen Plätzen innerhalb einer solchen Fläche, kann also nicht allein verantwortlich sein für den charakteristischen Verlauf der Adsorptionswärme.

Vielmehr müssen auch intermolekulare Wechselwirkungen der adsorbierten Species in Frage kommen. Dies ist einerseits direkt über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen möglich, andererseits indirekt über das Elektronengas des Metalles (19, 51 bis 53).

So berichten vor allem Ertl und Mitarbeiter (48, 54 bis 56) für die Systeme Ni/CO und Pd/CO mittels Leed-Untersuchungen, daß dort an verschiedenen Einkristallflächen das Kohlenmonoxid ein von der Bedeckung abhängiges Adsorptionsmuster bildet. Am Beispiel des Ni(111)/CO bedeutet dies, daß Kohlenmonoxid bis $\theta = 0,3$ wahllos adsorbiert und erst dann eine geordnete Struktur der Moleküle zueinander aufgebaut wird, deren Einheitszelle zu höheren Belegungen hin komprimiert wird (54). Die Umlagerung bei $\theta = 0,3$ ist mit einem Wärmeabfall von 112 kJ/mol auf 98 kJ/mol verbunden. Zudem ist bekannt (55), daß die Geometrie geordneter Kohlenmonoxidadsorption am Nickel nicht so sehr durch das darunter liegende Wirtsgitter als vielmehr durch das Bestreben nach geringster Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander bestimmt wird.

Emmet und Kummer (57) finden bei 195 K und tieferen Temperaturen, daß an Eisen adsorbiertes Kohlenmonoxid zu 50% ausgetauscht werden kann, zu 50% nicht.

Leider liegen den geschilderten Untersuchungen an Nickeleinkristallen keine entsprechenden am Eisen vor. Es darf jedoch - trotz Berücksichtigung der verschiedenen Gittertypen beider Metalle - verallgemeinert werden, daß eine ebensolche induzierte Heterogenität am Eisen vorliegt.

Eine weitere Methode, das Geschehen an der Oberfläche des Metallfilmes aufzuklären, ist die der thermischen Desorption (25). Die Kalorimeterzelle eignet sich zur Kontrolle des Temperaturverlaufs am Film mehr als jede andere Zelle (33, 24, 58). Als Folge stufenweiser Desorption treten während des Erwärmens bei kontinuierlichem Abpumpen der Gasphase

Druckmaxima auf, deren Höhe bei linearem Temperaturanstieg wiederum als relatives Maß für die Menge des aus einem bestimmten Zustand desorbierenden Gases gelten kann (25).

Abb.11 zeigt ein solches Desorptionsspektrum. Die Aufheizgeschwindigkeit des bei 273 K vollständig mit Kohlenmonoxid belegten Eisenfilmes ist linear und dauert von 273 K bis 700 K 16 Minuten. Eine gleichzeitige massenspektrometrische Kontrolle stellt sicher, daß es sich bei dem desorbierenden Gas tatsächlich um Kohlenmonoxid handelt.

Das Desorptionsspektrum zeigt, von 273 K und $1 \cdot 10^{-4}$ Pa ausgehend, bei 370 K ein erstes Desorptionsmaximum von $2 \cdot 10^{-3}$ Pa. Danach sinkt der Druck auf nahezu den Ausgangswert ab, um bei 600 K erneut anzusteigen zu einem zweiten Desorptionsmaximum bei 660 K und $2,3 \cdot 10^{-3}$ Pa. Bei 700 K muß der Versuch abgebrochen werden, da sonst der Kollabierungspunkt des Duranglases erreicht würde. Der erste Desorptionspeak wird in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten als β_1 -, der zweite als β_2 -Peak bezeichnet (24, 25, 33, 58).

Heinrich (58), der seine Eisenfilme bei 77 K belegt, bestätigt diese Aussagen. Er findet, von Vollbelegung ausgehend, einen Physisorptionspeak bei 150 K und zwei Chemisorptionspeaks bei 370 K und 630 K. Wegen nur bedingt linearer Aufheizgeschwindigkeit lassen sich aber keine quantitativen Aussagen machen. Belegt er den Film mit einer Kohlenmonoxidmenge, die weniger als 10% der monomolekularen Bedeckung ausmacht, so erhält er einen einzigen Desorptionspeak bei etwa 680 K.

Im Desorptionsspektrum ist somit die zweite Stufe der Adsorptionswärmekurve des Kohlenmonoxides am Eisen, beginnend bei $\theta = 0,27$ und 122 kJ/mol, nicht wiederzufinden.

Ein entsprechendes Verhalten stellte schon Geuß (13) beim System Fe/H₂ fest, bei dem der energetische Unterschied der ersten und zweiten Stufe allerdings nur 8 kJ/mol beträgt. Er interpretierte die thermische Desorption als zu unempfindlich, um solch feine Erkenntnisse der kalorimetrischen Messung wiederzugeben. Er postulierte daher einen β_2' - und einen β_2'' -Zustand und begründete ihn mit der Adsorption des Wasserstoffes

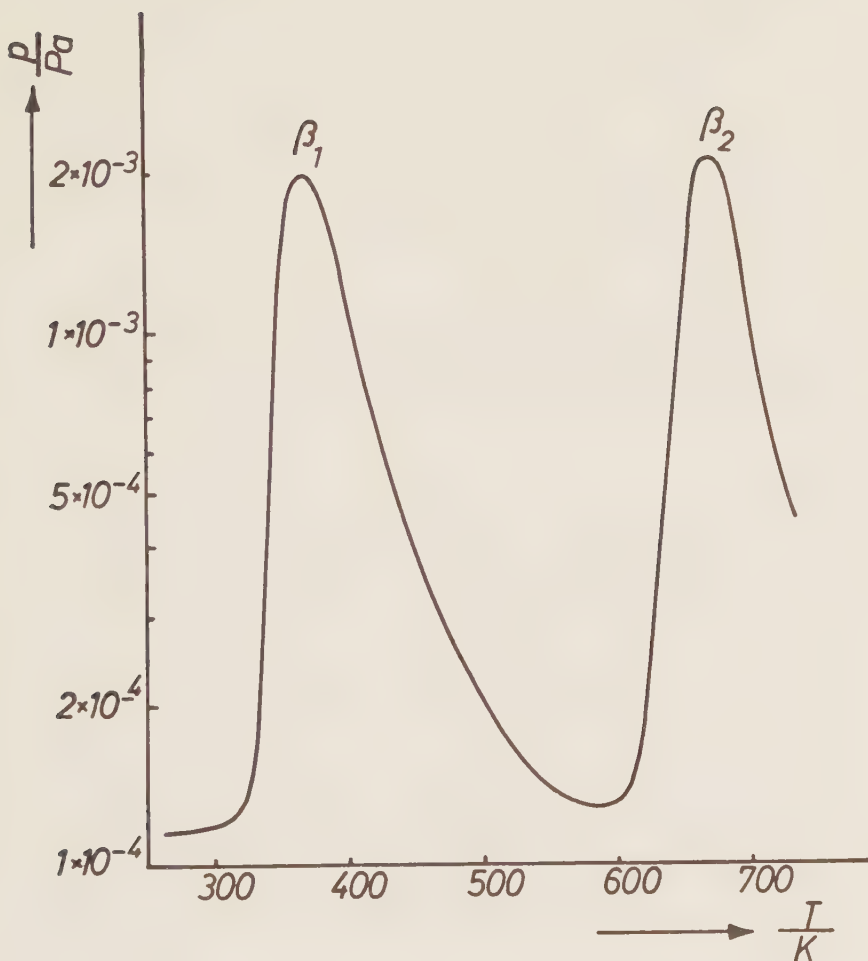


Abb.11 Desorptionsspektrum von Kohlenmonoxid nach vollständiger Belegung eines Eisenfilmes bei 273 K

an unterschiedlich indizierten Flächen des polykristallinen Eisenfilmes.

Der Geuß'schen Annahme, daß mangels Empfindlichkeit der Desorptionsmethode der β_2' - und β_2'' -Zustand nicht aufgelöst werden, widerspricht die Beobachtung, daß im System Fe/CO diese Zustände im Desorptionsspektrum ebenfalls nicht getrennt beobachtet werden können, obwohl sich ihre Adsorptionswärmen um 31 kJ/mol unterscheiden. Das ist aber die gleiche Differenz wie zwischen dem β_2 - und β_1 -Zustand im System Fe/H₂, die als getrennte Peaks erscheinen.

Es muß sich bei den Stufen in der Adsorptionswärmekurve beim β_2 -Zustand um ein - wie zunächst auch immer geartetes - Phänomen handeln, das sich bei der schrittweisen Auffüllung des Filmes bei 273 K, der kalorimetrischen Messung, bemerkbar macht, bei der Entleerung, d.h. der thermischen Desorption, aber nicht.

Ebenso kann dieses Phänomen nicht im Verlauf des Partialdruckes bei der Belegung mit Kohlenmonoxid erkannt werden. Bis zur halben Monobelegung, entsprechend der Adsorptionsphase β_2 , liegt der Kohlenmonoxidpartialdruck nahezu konstant bei $1 \cdot 10^{-6}$ Pa, dann erfolgt ein zuerst allmähliches Ansteigen, das zur monomolekularen Bedeckung hin dann rapide zunimmt.

Aus IR-Spektren ist bekannt, daß die Moleküle des Kohlenmonoxides an der Oberfläche des Eisens bei 273 K eine gewisse Beweglichkeit besitzen, die bei höheren Temperaturen größer wird (59). Platzwechselvorgänge sind somit leicht möglich. So ist es denn denkbar, daß bei der Desorption eine Species aus einer anderen nachgebildet wird und die nachbildende sich aufbraucht, ohne selbst im Desorptionsspektrum erscheinen zu müssen.

Das Desorptionsspektrum und der Verlauf des Partialdruckes des Kohlenmonoxides deuten mit Gewißheit auf mindestens zwei Chemisorptionsphasen, β_2 und β_1 , hin; der spezifische Verlauf der differentiellen Adsorptionswärme weist auf drei energetisch unterschiedliche Zustände hin.

Desorptionsspektren am Nickel mit unterschiedlicher Kohlenmonoxidbelegung zeigen, daß ein zuvor aufgebauter β_2 -Zustand ab etwa halber Bedeckung einen zweiten Zustand, β_1 , induziert (33). Gleiches ist für das System Fe/H₂ gefunden worden (24).

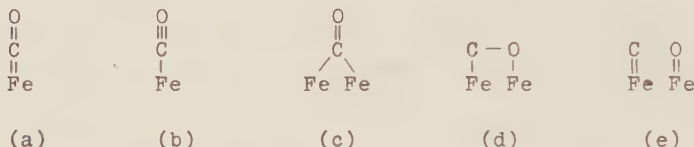
Beim Eisen gehören 55⁰/o des Kohlenmonoxides der bei 660 K desorbierenden β_2 -Phase an, 45⁰/o der bei 370 K desorbierenden β_1 -Phase. Dieses Verhältnis spiegelt sich auch bei quantitativer Auswertung des Desorptionsspektrums sehr gut wider. Auch hier dürfte der β_1 -Zustand der induzierten Heterogenität zuzuschreiben sein. Der β_2 -Zustand erscheint im Desorptionsspektrum einheitlich, splittet bei der kalorimetrischen Untersuchung aber in zwei energetisch unterschiedliche Niveaus, die ersten beiden Stufen des differentiellen Wärmeverlaufs, auf.

Ob da eine Adsorption des Kohlenmonoxides an energetisch unterschiedlichen Kristallflächen bzw. energetisch unterschiedlichen Punkten innerhalb einer solchen Fläche, also eine Heterogenität a priori, vorliegt oder doch noch eine weitere Adsorptionsphase, kann hier nicht entschieden werden. Sicher ist, daß die energetische Aufsplittung der im Desorptionsspektrum mit β_2 bezeichneten Phase durch Platzwechselvorgänge bei der Desorption vertuscht wird.

Machten sich die Adsorptionsphasen im System Fe/H₂ auch im Verlauf des Schichtwiderstandes deutlich bemerkbar, so ist eine phasenspezifische Beeinflussung des Widerstandes bei Fe/CO und Meßtemperatur 273 K nicht erkennbar.

4.3.2. Bindungsverhältnisse im System Fe/CO bei 273 K

Tritt Kohlenmonoxid mit Eisen in Wechselwirkung, so sind zumindest theoretisch die im Schema 1 aufgezeigten Formen der Adsorption möglich (60):



Schema 1: Bindungsmodelle chemisorbierten Kohlenmonoxides

Eine Bindung über das Sauerstoffatom ist nicht zu erwarten, da eine Metall-Kohlenstoffbindung gegenüber einer Metall-Sauerstoffbindung bei nichtdissoziiertem Kohlenmonoxid energetisch begünstigt ist (31). Typ a bis d entsprechen einer molekularen Adsorption, wobei a und b linear gebunden sind, c brückenförmig. Typ d ist bisher am Eisen nirgends glaubhaft nachgewiesen worden, e stellt im strengen Sinne kein adsorbiertes Kohlenmonoxid mehr dar, da das Molekül längst zerfallen ist.

Aus IR-Daten schließen Blyholder und Tanaka (61), daß Kohlenmonoxid beim Übergang von tiefen Temperaturen auf 300 K keine strukturellen Veränderungen aufweist. Der molekulare, chemisorbierte Zustand bleibt derselbe. Roberts (62) stellt anhand von photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen fest, daß Kohlenmonoxid bei tiefen Temperaturen molekular adsorbiert, bei 290 K leicht zu dissoziieren beginnt, bei 350 K stark dissoziiert. Das berichten auch Bradshaw und Pritchard (63), die bei Zimmertemperatur und niedriger Belegung Dissoziation finden, die bei höherer Bedeckung anteilmäßig zurückgedrängt werden kann.

Renshaw (64) findet, daß der katalytische Zerfall des Kohlenmonoxides am Eisen eher vonstatten geht, wenn Spuren

von Wasserstoff oder Wasser vorhanden sind, indem möglicherweise der Kohlenstoff-Sauerstoffbindungsbruch erleichtert wird. Dry und Shingles (65) zeigen an Eisenkatalysatoren, daß eine Kohlenmonoxidzersetzung durch die Basizität der Adsorptionsplätze beeinflusst wird, sowie durch den Bedeckungsgrad.

Im vorliegenden Falle kann allerdings auch bei Temperaturen zwischen 273 und 700 K das Kohlenmonoxid nicht total zerfallen sein, da sonst die Aufnahme eines Desorptionsspektrums nicht möglich wäre. Sollte ein Zerfall stattgefunden haben, so muß eine Rekombination, d.h. Oxidation des als Graphit niedergeschlagenen Kohlenstoffes durch den Sauerstoff, möglich sein. Ertl (80) berichtet von einer solchen Beobachtung bei Nickel, allerdings bei großem Sauerstoffüberschuß.

Bei den kalorimetrischen Untersuchungen bei 273 K ist der molekulare Zustand des Kohlenmonoxides somit gesichert, jedoch ist die Frage nach linearer oder brückenförmiger Adsorption mit der vorhandenen Apparatur nicht zu beantworten, hierfür sind Leed- oder IR-Untersuchungen nötig.

Blyholder und Neff (66) finden aus IR-Spektren an Eisen auf Siliciumdioxid linear adsorbiertes Kohlenmonoxid, daneben aber auch leichte Hinweise auf brückenförmige Adsorption. An aufgedampften Filmen finden Queau und Poilblanc (67) ebenfalls das Kohlenmonoxid linear adsorbiert vor, die Kohlenstoff-Sauerstoffbindung wird durch die Adsorption gelockert. Das Eisenatom ist noch Teil des Gitters (60), die Eisen-Kohlenstoffbindung mißt 1,67 Å. Die Autoren beschreiben das adsorbierte Kohlenmonoxid als dem Typ a in Schema 1 entsprechend.

Eischens (68) stellt jedoch auch eine Kohlenmonoxidadsorption des Typs b zur Diskussion. Blyholder (69) zeigt allerdings später, daß die verschiedenen IR-Frequenzen des Kohlenmonoxides am Eisen auf verschiedene Adsorptionsplätze wie Ecken, Kanten der Kristallite deuten. Der gesamte Oberflächenkomplex trägt nach Kadura und Opitz (50) eine schwach negative Ladung.

Bagg und Tompkins (29) schließen aus dem Verlauf der differentiellen Adsorptionswärme des Kohlenmonoxides am Eisen, daß bis $\theta = 0,3$ eine Zweipunktadsorption stattfindet. Dies sei die Erklärung, warum durch Kohlenmonoxid gegenüber Wasserstoff scheinbar nur 76^o/o der vorhandenen Adsorptionsplätze besetzt werden. Brückenförmig gebundenes Kohlenmonoxid nehmen die beiden Autoren als immobil, linear gebundenes als mobil an.

Dies steht nicht gänzlich im Gegensatz zu den vorherigen Zitaten, wo bei der Interpretation der IR-Absorptionsbanden eine gewisse Zweipunktadsorption nicht völlig ausgeschlossen werden konnte. So findet denn auch Ertl (48, 56) im System Pd(111)/CO und Ni(111)/CO stets auch brückenförmig adsorbiertes Kohlenmonoxid. Vor allem bei niederen Belegungen ist die brückenförmige Bindung am Nickel festzustellen. Die Kohlenmonoxidbindung an der Ni(111)-Fläche in Brückenform, d.h. mit zwei Nickelatomen, schildert Ertl (56) um 12,5 kJ/mol stabiler als die lineare Bindung mit nur einem Metallatom.

Nach diesen Ergebnissen gilt als sicher, daß das Kohlenmonoxid bei der kalorimetrischen Messung bei 273 K am Eisen molekular adsorbiert. Bei niederen Belegungen kann brückenförmige Adsorption des Kohlenmonoxides nicht ausgeschlossen werden, bei höheren gilt lineare.

4.3.3. Vergleich der Systeme Fe/CO und Fe/H₂

Sowohl das System Fe/CO als auch das System Fe/H₂ weisen zumindest zwei adsorbierte Species auf. Beim Wasserstoff sind diese Species auch am Widerstandsverhalten deutlich zu erkennen; eine, die eine Widerstandserhöhung am Eisenfilm verursacht (13, 26) und eine, die eine Widerstandserniedrigung herbeiführt. Die Widerstandskurve weist dadurch ein charakteristisches Maximum auf.

Chemisorbiertes Kohlenmonoxid hat stets eine Widerstandserhöhung zur Folge, wobei sich die verschiedenen Species im einzelnen nicht im Widerstandsverlauf hervorheben.

Die differentielle Adsorptionswärme des Wasserstoffes ist bei niederer Belegung mit 99 kJ/mol um 54 kJ/mol geringer als die des Kohlenmonoxides mit 153 kJ/mol. Dies macht sich auch in der Desorptionstemperatur der festest gebundenen Species beider Systeme bemerkbar. Die β_2 -Phase des Wasserstoffes desorbiert mit einem Maximum bei 440 K (24), die des Kohlenmonoxides bei 660 K. In beiden Systemen machen sich die Phasen in einem charakteristischen Verlauf der Adsorptionswärme bemerkbar.

In beiden Systemen wird das Gas bis $\theta = 0,75$ quantitativ adsorbiert. Ab dieser Belegungsmarke finden sich geringe Anteile der Zugaben in der Gasphase wieder, was sich bei beiden Systemen in der Ausbildung eines Gleichgewichtsdruckes in der Größenordnung von 10^{-2} Pa bei Erreichen der monomolekularen Belegung bemerkbar macht.

Der Wasserstoff adsorbiert kovalent und damit dissoziativ. Mit einem mittleren Wert von $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² sind also pro cm² geometrischer Oberfläche des Filmes $42 \cdot 10^{14}$ Adsorptionsplätze in Anspruch genommen. Kohlenmonoxid adsorbiert molekular und weist einen Erfahrungswert von $26,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² auf. Rein lineare Adsorption vorausgesetzt, besetzen diese Moleküle auf der gleichen Fläche $26,5 \cdot 10^{14}$ Adsorptionsplätze.

Es ergibt sich also, auf die Moleküle bezogen, ein Bedeckungsverhältnis von Kohlenmonoxid zu Wasserstoff von 1,26. Bagg und Tompkins (29) finden ein solches von 1,5. Setzen sie eine brückenförmige Adsorption des Kohlenmonoxides bis $\theta = 0,3$ voraus, so erhalten sie für Kohlenmonoxid und Wasserstoff eine gleiche Anzahl von besetzten Adsorptionsplätzen. Für die vorliegende Arbeit müßte eine Brückenbindung bis $\theta = 0,6$ angenommen werden.

Es ist jedoch gefährlich, anzunehmen, daß es sich bei der Adsorption des Wasserstoffes und des Kohlenmonoxides um die gleichen Adsorptionsplätze handeln muß, da bei der Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander die von der

Waal'schen Radien - diese unterscheiden sich für das Wasserstoffatom und das Kohlenmonoxidmolekül erheblich - eine wichtige Rolle spielen. So wird denn die Geometrie einer adsorbierten Species nicht allein vom darunter liegenden Wirtsgitter bestimmt, sondern auch vom Bestreben der Molekeln nach geringster Wechselwirkung untereinander (55).

5.0.0. Belegungsabhängigkeit des Widerstandes, der Adsorptionswärme und des Gleichgewichtsdruckes bei der Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auf Eisen

5.1.0. Koadsorption von Kohlenmonoxid auf mit Wasserstoff vorbelegtem Eisen

5.1.1. Experimentelle Ergebnisse

Um den Einfluß präadsorbierten Wasserstoffes auf die nachfolgende Adsorption von Kohlenmonoxid vollständig auszuloten, sind drei Experimente mit einer Wasserstoffvorbelegung von $5,5 \cdot 10^{14}$, $11,6 \cdot 10^{14}$ und $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² angesetzt.

Abb.12 zeigt den Widerstands- und Wärmeverlauf eines Eisenfilmes, der mit $5,5 \cdot 10^{14}$ Molekülen Wasserstoff pro cm² geometrischer Oberfläche vorbelegt ist. Die bei der Vorbelegung gemessenen Effekte, ΔR und q , entsprechen vollständig denen, die schon bei reiner Wasserstoffadsorption gemessen wurden. Ebenso verhält sich der Gleichgewichtsdruck mit einem anfänglichen Wert von 10^{-7} Pa, siehe Abb.13.

Erste Kohlenmonoxidzugaben bringen einen Widerstandsanstieg, der nicht ganz so steil ist wie der beim reinen System Fe/CO. Nach Durchlaufen eines ersten Wendepunktes bei $17 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² Gesamtbelegung erhöht sich der Widerstandsanstieg nochmals, um - nach Durchlaufen eines zweiten Wendepunktes bei $22,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² - bei der Gesamtzahl von $31,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² einen Endwert von $3,3 \Omega$ Widerstandsanstieg gegenüber dem unbelegten Film aufzuweisen.

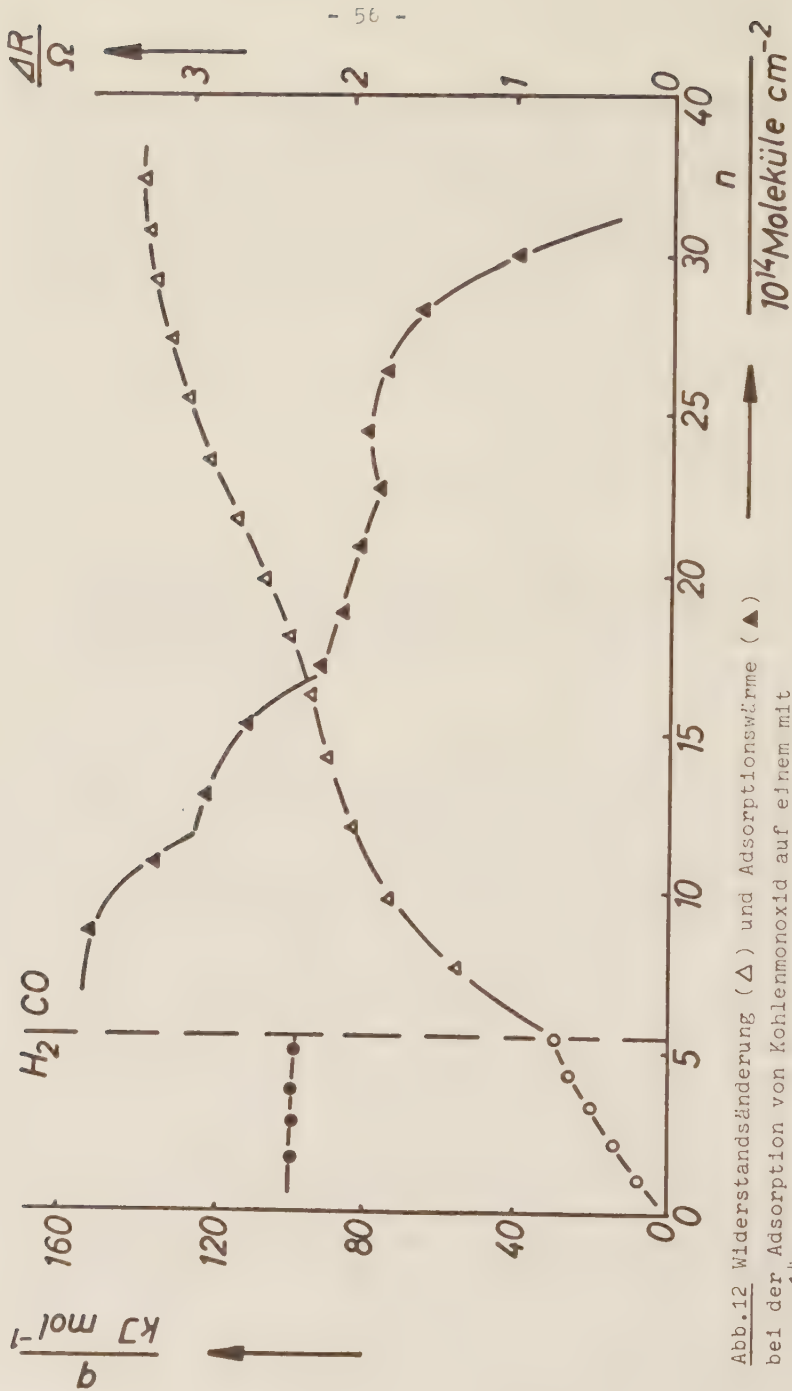


Abb. 12 Widerstandsänderung (Δ) und Adsorptionswärme ($\bullet$) bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem mit $5,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 ($\circ$) vorbelegten Eisenfilm in Abhängigkeit von der Belegung

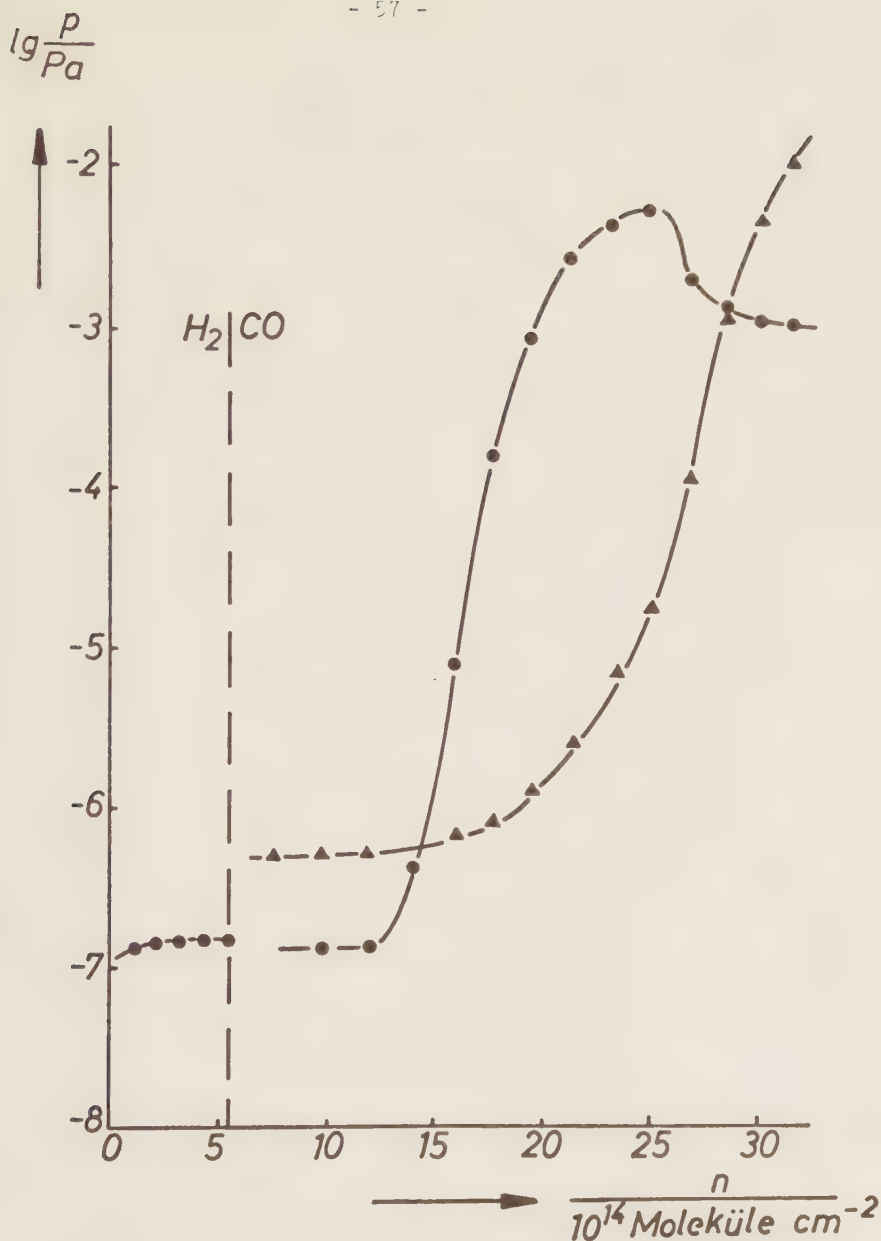


Abb.13 Partialdruckverlauf von Wasserstoff (●) und Kohlenmonoxid (▲) bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem mit $5,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 vorbelegten Eisenfilm in Abhängigkeit von der Belegung

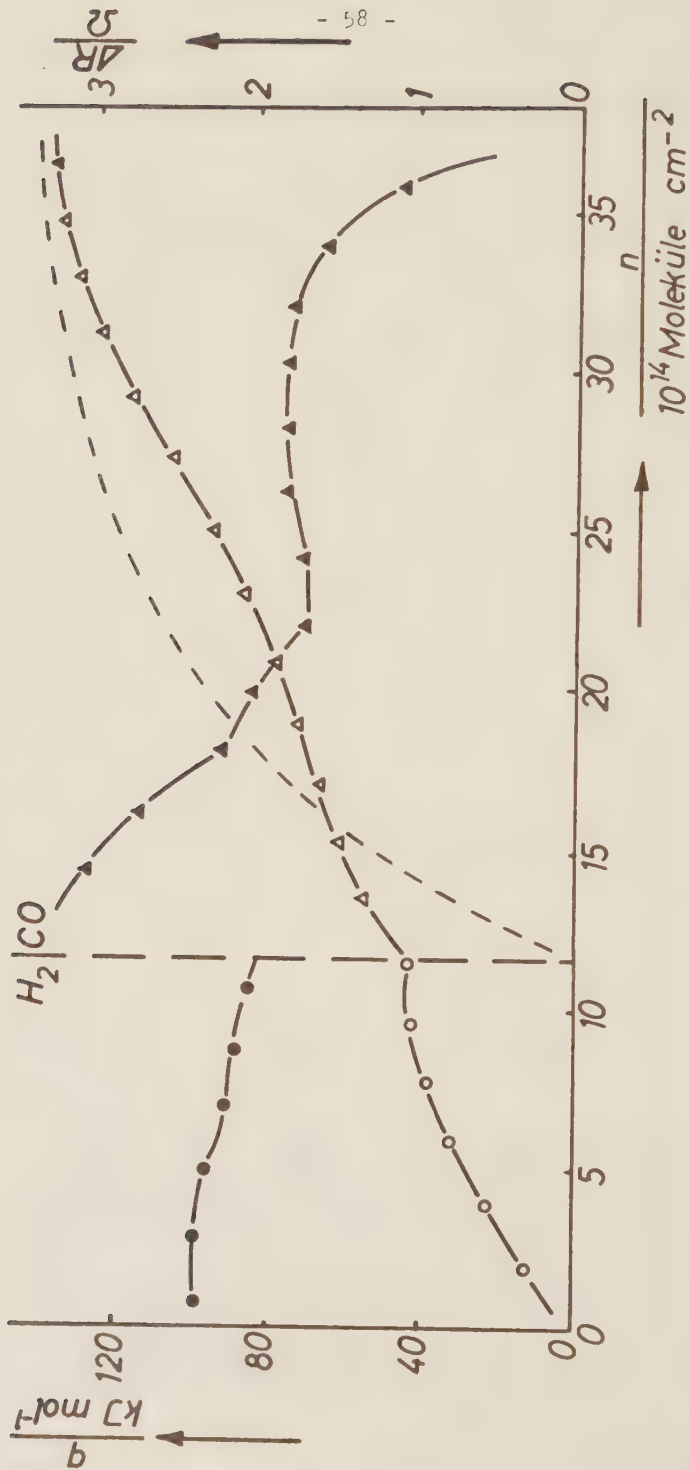


Abb. 14 Widerstandsänderung (Δ) und Adsorptionswärme ($\circ$) bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem mit $11,6 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 vorbelegten Eisenfilm ($\circ \circ$) in Abhängigkeit von der Belegung; --- ε Widerstandsverlauf am reinen Film

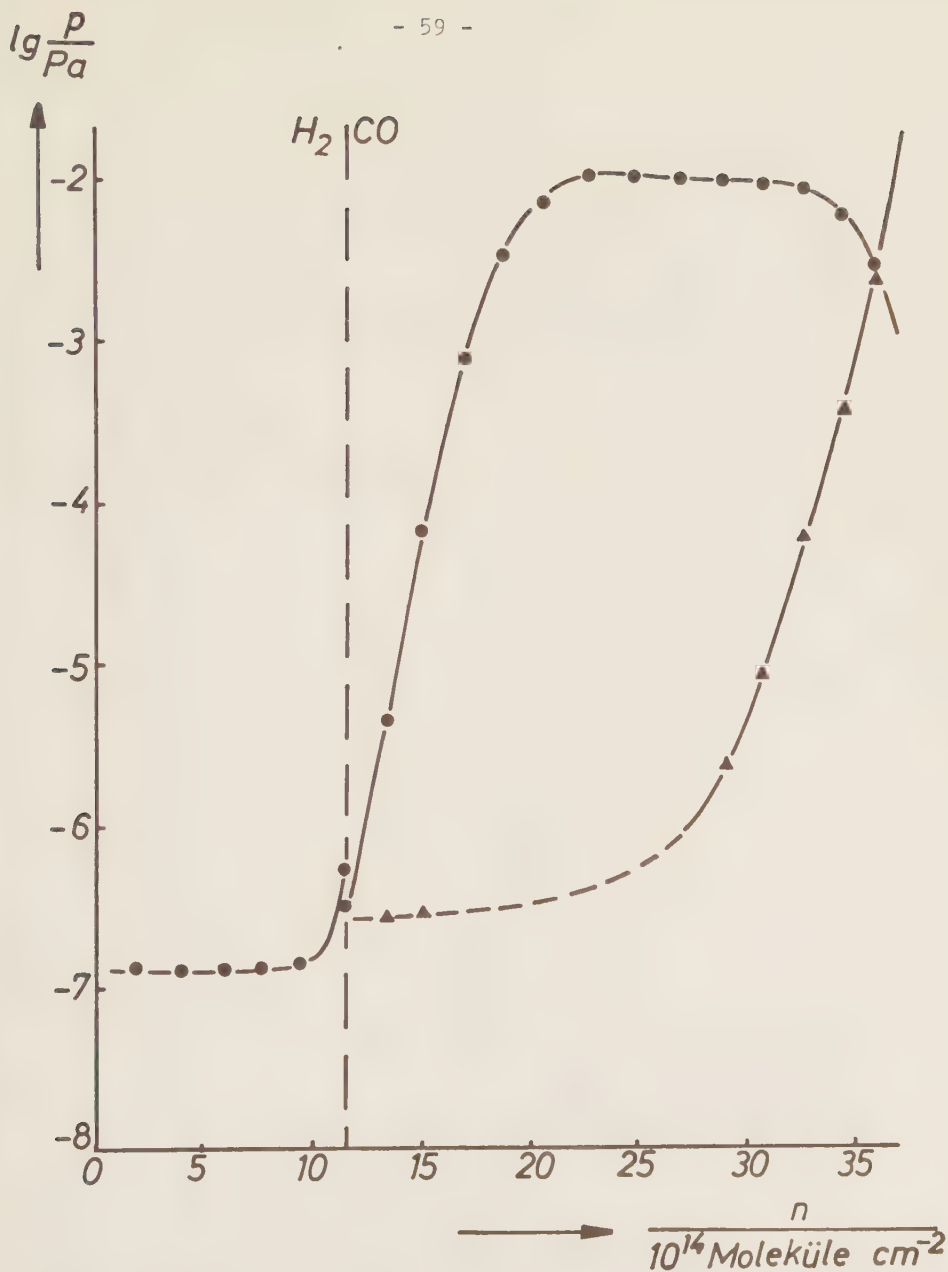


Abb.15 Partialdruckverlauf von Wasserstoff (●) und Kohlenmonoxid (▲) bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem mit $11,6 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 vorbelegten Eisenfilm in Abhängigkeit von der Belegung

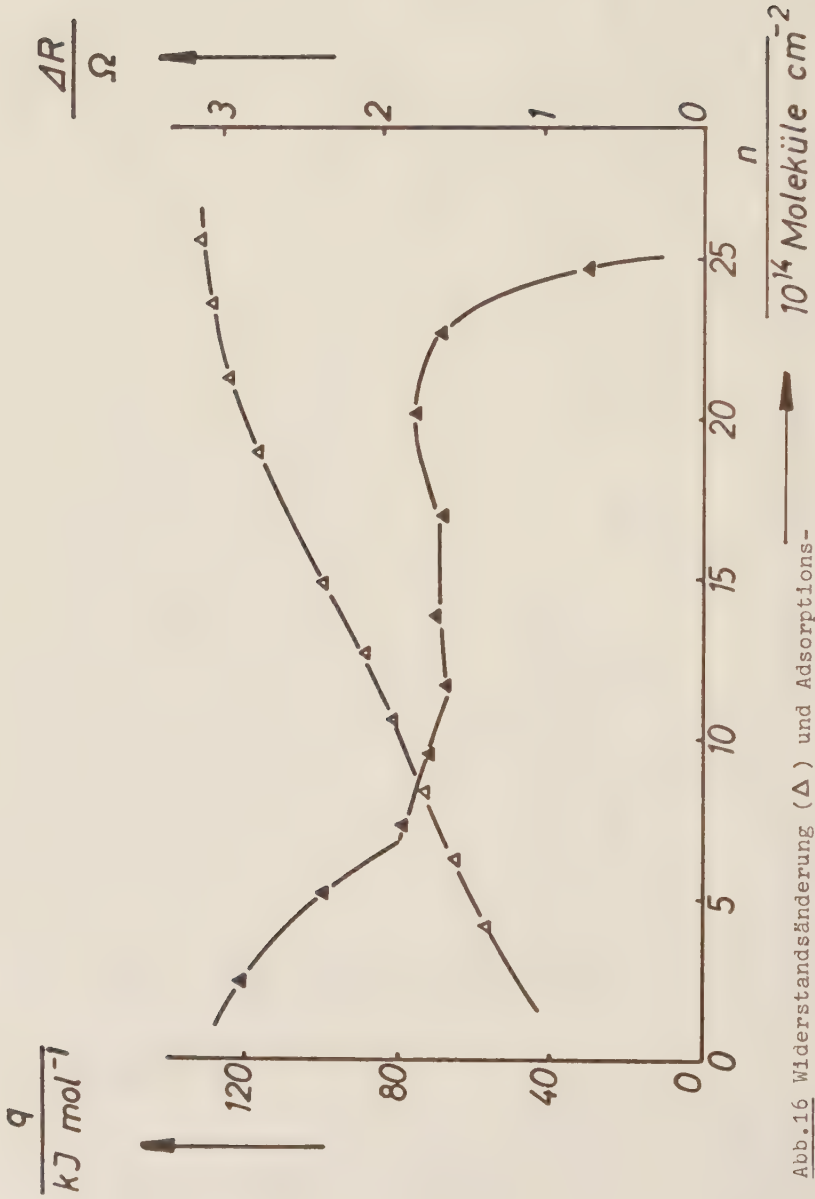


Abb.16 Widerstandsänderung (Δ) und Adsorptionswärme ($\blacktriangle$) bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem mit $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 vorbelegten Eisenfilm in Abhängigkeit von der Belegung

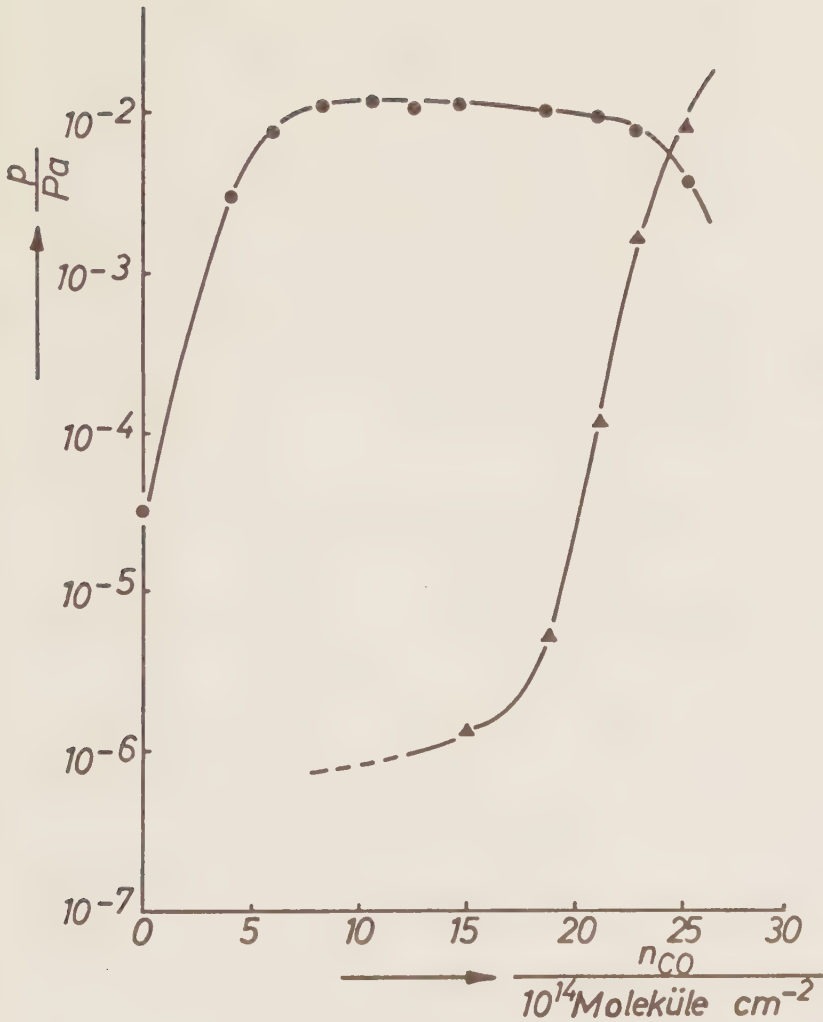


Abb.17 Partialdruckverlauf von Wasserstoff (●) und Kohlenmonoxid (▲) bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem mit $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2 vorbelegten Eisenfilm in Abhängigkeit von der Belegung

Die Adsorptionswärme, mit anfänglichen 153 kJ/mol, sinkt schneller als bei reiner Kohlenmonoxidadsorption in zwei Stufen auf einen Wert von 90 kJ/mol bei $17 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² Gesamtbelegung. Bei einer Belegung von $31 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² sinkt die pro Zugabe des Kohlenmonoxides freiwerdende Wärme auf unmeßbar kleine Beträge.

Die zugehörige Gasanalyse, Abb.13, zeigt für Kohlenmonoxid einen Verlauf, wie er etwa auch bei der Adsorption am reinen Film festzustellen ist. Wasserstoff macht sich, in höherer Dosis, ab einer Gesamtbelegung von $17,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² bemerkbar. Bei $25 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² weist der Partialdruck des Wasserstoffes ein Maximum mit $7 \cdot 10^{-3}$ Pa auf, um bis $31 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² Gesamtbelegung auf $1 \cdot 10^{-3}$ Pa abzusinken.

Abb.14 zeigt die Verhältnisse bei einer Wasserstoffvorbelegung von $11,6 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm², Abb.15 die zugehörige Gasanalyse. Die Wasserstoffadsorption reproduziert wiederum bisherige Ergebnisse.

Der bei den Kohlenmonoxidzugaben meßbare Widerstandsanstieg ist noch flacher als im ersten Experiment. Er zeigt bei $18 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² einen ersten, bei $29 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² einen zweiten Wendepunkt, um bei $37 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² Gesamtbelegung einem Endwert von $3,3 \Omega$ zuzustreben. Zur Verdeutlichung der geschilderten Verhältnisse und zum Vergleich mit dem Verlauf des Widerstandes im reinen System Fe/CO ist dieser Widerstandsverlauf zusätzlich in Abb.14 eingetragen, gestrichelte Kurve. Man erkennt, daß der Gesamtwiderstandsanstieg in beiden Fällen der gleiche ist.

Die bei den Kohlenmonoxidzugaben freiwerdende Wärme sinkt, noch rascher als im ersten Experiment, auch hier in Stufen auf 70 kJ/mol bei $22 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² ab. Sie steigt nochmals leicht um 10 kJ/mol an, um bei $37 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² Gesamtbelegung auf Null abzufallen.

Die Gasanalyse, Abb.15, zeigt für Kohlenmonoxid auch hier den bekannten Verlauf. Wasserstoff erscheint ab $16 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² in höherem Maße - logarithmischer Maßstab! - in der

Gasphase, um bei $22,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² einen Gleichgewichtsdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa zu erreichen, der bis $32 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² Gesamtbelegung bestehen bleibt und dann rapide absinkt.

Im letzten Experiment dieser Reihe ist auf einen mit Wasserstoff voll belegten Film, dies bedeutet $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle Wasserstoff pro cm² geometrischer Oberfläche des Filmes, das Kohlenmonoxid adsorbiert, Abb.16. Der größeren Klarheit wegen sind hier die nur Reproduktion bedeutenden Größen der Wasserstoffvorbelegung weggelassen. Der Film weist bei Beginn der Kohlenmonoxidadsorption ein ΔR von 1,0 Ω auf. Die Abszissen der Abbildungen 16 und 17 gelten daher nur für Kohlenmonoxid.

Die anfänglich sehr flach verlaufende Widerstandskurve zeigt einen ersten Wendepunkt bei $10 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm², einen zweiten bei $19 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². Der Endwert der Widerstandsänderung entspricht trotz der Wasserstoffvorbelegung auch hier dem bei reiner Kohlenmonoxidadsorption.

In zwei, allerdings nicht sehr deutlichen Stufen sinkt die Wärme von 130 kJ/mol auf 65 kJ/mol ab, steigt nochmals auf knapp 80 kJ/mol an und sinkt dann bei $25 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² der Belegung mit Kohlenmonoxid auf Null ab.

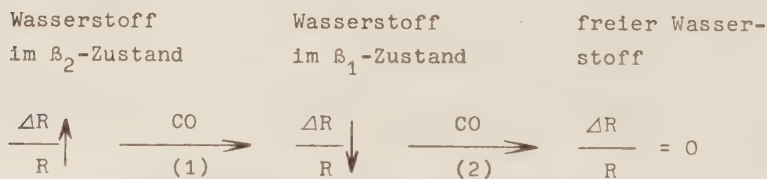
Die Gasanalyse, Abb.17, zeigt, daß hier schon bei der ersten Zugabe von Kohlenmonoxid beträchtlich Wasserstoff frei wird. Bei $8 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² der Kohlenmonoxidbelegung ist der schon im zweiten Experiment festgestellte Plateauwert von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa für Wasserstoff erreicht, der bei $22 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² rasch absinkt. Der Partialdruck des Kohlenmonoxides wird auch hier durch den Wasserstoff kaum beeinflusst.

Abb.18 setzt die bei Experiment 1 bis 3 gemessene Wärme bei der Kohlenmonoxidzugabe in Bezug zur Adsorptionswärme des Systems Fe/CO. Abb.19 zeigt den logarithmischen Druckverlauf des Wasserstoffes der drei Experimente übereinanderprojiziert, sowie in linearem Maßstab das in der Gasphase befindliche Kohlenmonoxid.

5.1.2. Diskussion der Ergebnisse

Aus Messungen im System Fe/H₂ ist bekannt, daß der Wasserstoff bis $\theta = 0,53$ mit Widerstandserhöhung, bis zur monomolekularen Bedeckung dann mit Erniedrigung des Schichtwiderstandes am Eisen adsorbiert (13, 26). Ein adsorbiertes Molekül des Kohlenmonoxides benötigt nach Poncé und Cukr (26) das 1,5-fache an Platz wie ein Wasserstoffatom, aus der vorliegenden Arbeit errechnet sich ein Faktor von 1,6. Kohlenmonoxid verdrängt den chemisorbierten Wasserstoff in äquivalenter Menge (6, 26), d.h. ein Molekül des Kohlenmonoxides verdrängt ein Molekül des Wasserstoffes.

Im ersten Experiment, Abb.12, findet bezüglich der Wärme und des Widerstandes bis zu einer Gesamtbelegung von $12 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² eine nahezu unbeeinflusste Adsorption des Kohlenmonoxides statt. Dies zeigt auch in Abb.18 der Vergleich des Wärmeverlaufs mit dem der unbeeinflussten Kohlenmonoxid-adsorption. Zu höheren Belegungen hin verdrängt das Kohlenmonoxid den Wasserstoff aus einem den Schichtwiderstand erhöhenden in einen ihn erniedrigenden Zustand, Schritt 1 in Schema 2:



Schema 2: Einfluß des durch Kohlenmonoxid verdrängten Wasserstoffes auf den Schichtwiderstand

Dies macht sich im Widerstandsverlauf durch eine Abflachung bemerkbar, in der Wärmekurve durch einen verstärkten Abfall gegenüber der reinen Adsorption des Kohlenmonoxides.

Ist aller Wasserstoff aus einem dem β_2 - in einen dem β_1 -Zustand ähnlichen - die Bezeichnungen β_2 und β_1 wurden für Adsorptionsphasen des reinen Systems Fe/H₂ geschaffen (13, 24), es soll hier daher besser von ihnen ähnlichen Phasen gesprochen werden - verschoben, so ist bei weiteren Kohlenmonoxidzugaben nur noch eine Verdrängung des Wasserstoffes aus dem chemisorbierten Zustand möglich, Schritt 2 in Schema 2. Da hier der Wasserstoff aus einem den Schichtwiderstand erniedrigenden in einen den Widerstand nicht mehr beeinflussenden Zustand gebracht wird, macht sich dies in einem überproportionalen Anstieg des Widerstandes bemerkbar. Dies entspricht dem konkaven Kurvenbereich zwischen den beiden Wendepunkten in Abb.12.

Dieser Anstieg sollte bis zur vollständigen Verdrängung des Wasserstoffes andauern. Tatsächlich läßt sich anhand des zweiten Wendepunktes in Abb.12 diese Verdrängung bis zu einer Gesamtbelegung von $25 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² feststellen. Bei proportionaler Verdrängung entspricht die bis hier adsorbierte Menge Kohlenmonoxid einer monomolekularen Belegung bezüglich Wasserstoff.

Bis zu diesem Wert liegt auch die bei der Zugabe von Kohlenmonoxid freiwerdende Wärme unter den Vergleichswerten reiner Kohlenmonoxidadsorption, Abb.18. Darüber hinaus kann in diesem Bereich in der Gasanalyse, Abb.13, ein Ansteigen des Wasserstoffpartialdruckes festgestellt werden. Bei weiteren Kohlenmonoxidzugaben strebt der Widerstand unbeflußt dem schon bei reiner Kohlenmonoxidadsorption festgestellten Endwert von $3,3 \Omega$ zu, die Wärmekurve verläuft deckungsgleich mit der des reinen Systems. Der Partialdruck des Kohlenmonoxides steigt bis zu einem Gleichgewichtsdruck von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Pa an.

Interessant ist, daß der Wasserstoffpartialdruck längst nicht der aus der Chemisorption verdrängten Wasserstoffmenge entspricht, sowie nach Abschluß der Verdrängung bei einer Gesamtbelegung von $25 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² rapide absinkt. Eine Interpretation dieses Phänomens soll erst nach der Diskussion von Experiment 2 und 3 geschehen.

Experiment 2, Abb.14, zeigt anhand des Widerstandsverlaufes bis zu einer Gesamtbelegung von $18 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² eine Verschiebung des Wasserstoffes aus einem, der β_2 -ähnlichen in einen, der β_1 -Phase ähnlichen Adsorptionszustand. Sodann erfolgt eine Verdrängung, erkenntlich am überproportionalen Widerstandsanstieg bis zu einer Gesamtbelegung von $29 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm².

Im Bereich der Wasserstoffverschiebung bzw. -verdrängung liegt die bei den Kohlenmonoxidzugaben freigesetzte Wärme wesentlich unter der reiner Kohlenmonoxidadsorption, Abb.18. Zugleich zeigt Abb.15, daß der präadsorbierte Wasserstoff schon im Bereich der ersten Kohlenmonoxidzugaben auch aus dem chemisorbierten Zustand verdrängt wird. Ab einer Gesamtbelegung von $22 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² erreicht der Wasserstoffpartialdruck ein Plateau von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa und sinkt ab $32 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² - wie schon im ersten Experiment dieses Kapitels - rapide ab. Das bisher adsorbierte Kohlenmonoxid entspricht einer monomolekularen Bedeckung bezüglich Wasserstoff.

Im Experiment 3 ist bei vorangegangener Wasserstoffvollbelegung nur noch eine Verdrängung des Wasserstoffes durch das Kohlenmonoxid möglich. Dies spiegelt sich sowohl in der Widerstands- als auch in der Wärmekurve wider. Aus dem Widerstandsverlauf ist zu erkennen, daß das Kohlenmonoxid zunächst die mit der höchsten Adsorptionswärme verbundenen Plätze besetzt, dies entspricht einer Verdrängung des Wasserstoffes aus einem der β_2 -Phase ähnlichen Zustand; diese Verdrängung geschieht bis zu einer Kohlenmonoxidbelegung von $10 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² beim ersten Wendepunkt, dann erst wird der Wasserstoff aus der β_1 -ähnlichen Phase verdrängt. Ab derjenigen Kohlenmonoxidbelegung, die bezüglich Wasserstoff eine monomolekulare Belegung bedeutet - zweiter Wendepunkt -, findet die Kohlenmonoxidadsorption nahezu unbeeinflusst statt und erreicht bei $25 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² monomolekulare Bedeckung mit Kohlenmonoxid, Abb.16 und 18.

Die zugehörige Gasanalyse zeigt, wie erwartet, Wasserstoffdesorption von Anfang an. Es stellt sich auch hier ein

konstanter Gleichgewichtsdruck des Wasserstoffes von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa ein. Dieser Gleichgewichtsdruck sinkt sofort ab, wenn die Belegung mit Kohlenmonoxid einen Wert von $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² überschritten hat, d.h. kein weiterer Wasserstoff mehr aus dem Chemisorptionszustand verdrängt wird.

Man erkennt sehr schön, daß die der Differenz der Wendepunkte entsprechende Gasmenge jeweils - vom Betrag her - eine halbe Monoschicht, bezüglich Wasserstoff, ausmacht. Lediglich im ersten Versuch, wo mit $5,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² präadsorbiertem Wasserstoff dieser Wert nicht erreicht wird, ist die der Differenz der Wendepunkte entsprechende Menge geringer, nämlich exakt der Wasserstoffpräadsorption entsprechend.

Die Partialdruckverhältnisse für Wasserstoff bei allen drei Experimenten gibt Abb.19 wieder, normiert ist lediglich auf monomolekulare Belegung bezüglich Kohlenmonoxid. Ist schon im ersten Experiment zu verzeichnen, daß die aus dem chemisorbierten Zustand verdrängte Menge Wasserstoff gasanalytisch quantitativ längst nicht wiedergefunden werden kann, so gilt dies erst recht für das zweite und dritte Experiment. Die in der Gasphase zu verzeichnenden Wasserstoffmengen betragen stets weniger als 10% des aus der Chemisorption verdrängten Wasserstoffes. Im Experiment 3 würde vollständig desorblierter Wasserstoff einen Partialdruck von $4 \cdot 10^{-1}$ Pa erzeugen, also das 25-fache dessen, was wirklich gefunden wird.

Daß es sich bei der Druckmessung nicht um einen Artefakt handelt, geht daraus hervor, daß in Messung 2 und 3 der Gleichgewichtsdruck über weite Bereiche der gleiche ist, bzw. geringfügigst abnimmt, ein Zehreffekt der Kathoden der IM- und Topatronröhre. Entspricht das zugegebene Kohlenmonoxid einer monomolekularen Bedeckung bezüglich Wasserstoff, so sinkt der Wasserstoffpartialdruck in allen drei Fällen rapide ab.



Abb. 18 Vergleich der Wärmeeffekte bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf mit $5,5 \cdot 10^{14}$ ($---$), $11,6 \cdot 10^{14}$ ($- \cdot -$), $21 \cdot 10^{14}$ ($---$) Moleküle H_2/cm^2 vorbelegten Eisenfilmen und der Adsorptionswärme des Kohlenmonoxides am reinen Eisen ($---$)

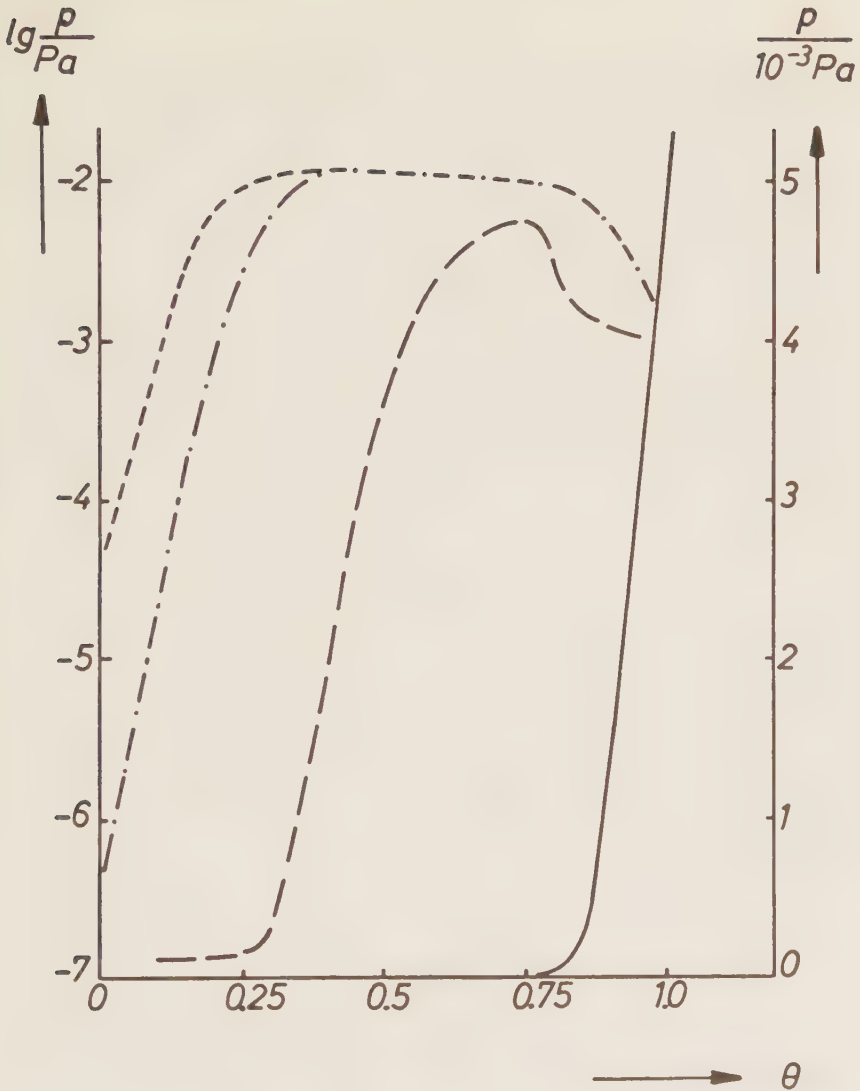


Abb.19 Partialdruckverlauf des verdrängten Wasserstoffes bei verschiedenen Wasserstoffvorbelegungen (— $\hat{=}$ $5,5 \cdot 10^{14}$, — · — $\hat{=}$ $11,6 \cdot 10^{14}$, ---- $\hat{=}$ $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle H_2/cm^2) und Partialdruckschwerpunktskurve des Kohlenmonoxides (——) in Abhängigkeit von der Belegung mit Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid vermag Wasserstoff aus der einen Chemisorptionsphase in eine andere zu verschieben, bzw. gänzlich zu verdrängen. Eine Tatsache, die an Eisen und anderen Übergangsmetallen häufig festgestellt wurde (6, 26, 43). Da dieser Wasserstoff aber nur zu geringen Bruchteilen in der Gasphase wiedergefunden werden kann, muß er in irgendeiner Form auf dem Eisenfilm verblieben sein.

Ponec und Cukr (26) finden, daß solcher Wasserstoff reversibel gebunden auf dem Eisen verbleibt. Kölbel (45, 70) findet bei vorangegangener, simultaner Belegung von Eisenkatalysatoren mit unterschiedlichen CO/H_2 -Verhältnissen bei der Desorption stets ein CO/H_2 -Verhältnis von 1. Er schließt daraus auf einen locker gebundenen, stöchiometrisch definierten Oberflächenkomplex $\text{FeCO}\cdot\text{H}_2$, der bei der Desorption zerfällt, aber noch nicht zu Reaktionsprodukten führt.

In Richtung auf eine solche Wechselwirkung weist auch das Ergebnis von Renshaw (64), der einen Einfluß des Wasserstoffes auf den Zerfall des adsorbierten Kohlenmonoxides feststellt.

Kölbel und Tillmetz (71) postulieren unter Verwendung der Hückeltheorie bei der Synthese organischen Materials an Eisenkatalysatoren einen koplanaren Komplex des Typs c in Schema 3:



(a)



(b)



(c)

Schema 3: Bindungsmöglichkeiten im Oberflächenkomplex $\text{FeCO}\cdot\text{H}_2$

Die Kohlenstoff-Sauerstoffbindungslänge deutet auf "enol"-artigen Charakter hin, d.h. partielle Doppelbindung.

Anderson (72) stellte schon früher die Chemisorptionskomplexe a und b zur Diskussion. Blyholder und Neff (66) schlossen aus IR-Spektren von an Eisen adsorbierten CO/H_2 -Gemischen auf die Gegenwart von -OH und CH-Gruppen.

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen von Ertel (81) zeigen für koadsorbiertes Kohlenmonoxid und Wasserstoff eine Bandenverschiebung gegenüber der reinen Adsorption beider Gase am Eisen.

Diesen Hinweisen zum Trotz können im vorliegenden System - unter den gegebenen Bedingungen - Reaktionsprodukte wie Methan nicht eindeutig nachgewiesen werden; siehe dazu auch das spätere Kap. 5.4.0. Eine Reaktion zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff (73) unter Bildung nicht desorbierender Kohlenwasserstoffradikale und Kohlendioxid kann in den vorliegenden Experimenten ebenfalls nicht stattgefunden haben, da keinerlei Kohlendioxid im Massenspektrum gefunden werden kann:



5.1.3. Qualitative und quantitative Verfolgung der Wasserstoffverdrängung durch Abpumpen der überstehenden Gasphase

In einem weiteren Experiment soll die Verdrängung des Wasserstoffes durch Kohlenmonoxid speziell in qualitativer und quantitativer Hinsicht verfolgt werden. Hierzu wird ein Eisenfilm bis zur monomolekularen Bedeckung bei $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² mit Wasserstoff belegt und dieser mit sechs Kohlenmonoxidzugaben, ausreichend für eine monomolekulare Bedeckung mit Kohlenmonoxid, dann "wegtitriert".

Gemessen wird die Menge Wasserstoff, die spontan in der Gasphase erscheint, sowie diejenige, die abpumpbar ist. Zugleich wird das Kohlenmonoxid sowie eventuelle Reaktionsprodukte massenspektrometrisch verfolgt. Das Ergebnis zeigt Abb.20.

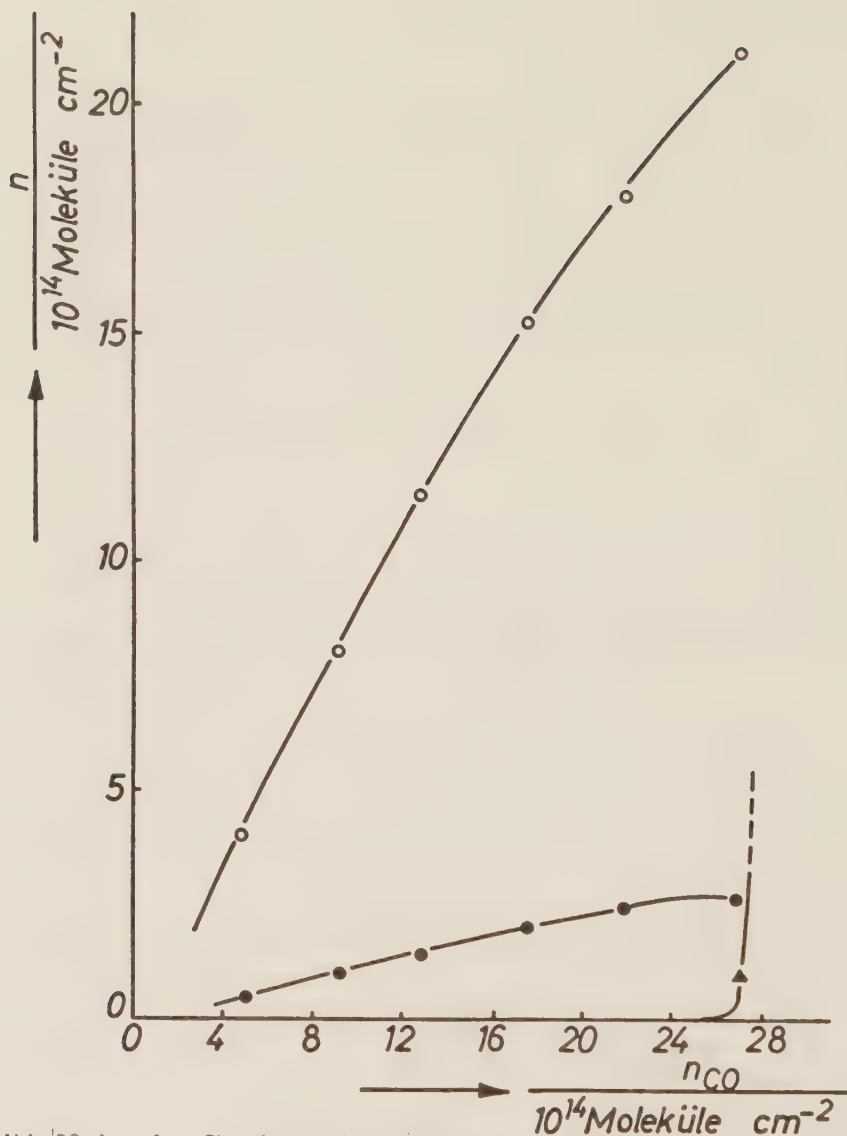


Abb. 20 Aus der Chemisorptionsphase verdrängter Wasserstoff (● $\hat{=}$ dem spontan in der Gasphase erscheinenden, O $\hat{=}$ dem abpumpbaren) in Abhängigkeit von der Belegung mit Kohlenmonoxid (▲)

Es zeigt sich, daß nur insgesamt 12,5⁰/o des zuvor chemisorbierten Wasserstoffes spontan in der Gasphase erscheinen. Dieser Prozentsatz ist hier - im Vergleich zu den vorherigen Ergebnissen - so hoch, weil sich wegen des jeweiligen Abpumpens der Gleichgewichtsdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa nach der nächsten Kohlenmonoxidzugabe erst neu einstellen muß.

Die insgesamt abpumpbare Wasserstoffmenge entspricht genau der zuvor chemisorbierten. Gibt man diese Wasserstoffmenge erneut auf den mit Kohlenmonoxid belegten Film, so re-adsorbieren 62⁰/o spontan; eine langsame, allerdings geringfügigere Readsorption findet über Stunden hinweg statt. In den reinen Systemen Fe/H₂ bzw. Fe/CO verbleiben über die monomolekulare Belegung hinausgehende Gaszugaben in der Gasphase.

Dieses Ergebnis zeigt, daß eine gewisse Wechselwirkung zwischen chemisorbiertem Kohlenmonoxid und verdrängtem Wasserstoff bestehen muß, diese allerdings unter den gegebenen Bedingungen nicht den Charakter chemischer Bindung annimmt, der Wasserstoff wäre sonst nicht mehr abpumpbar. Die Wechselwirkung an Eisen chemisorbierten Kohlenmonoxides mit überschüssigem Wasserstoff kann daher am besten durch die Formulierung eines Komplexes in der Art $\text{FeCO} \cdot \text{H}_2$ wiedergegeben werden.

5.1.4. Betrachtung zu Adsorptionswärme - Reaktionswärme

Die bei der Adsorption des Kohlenmonoxides freiwerdenden Wärmen wurden hier, wie bei allen Versuchen, nach der in Kapitel 2.5.0. angegebenen Methode ausgewertet.

Da nun aber bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem mit Wasserstoff vorbelegten Eisenfilm der Wasserstoff aus einer Chemisorptionsphase in eine andere verschoben oder aus der Chemisorption überhaupt verdrängt wird, muß sich der gemessene Wärmeeffekt Q aus der Differenz der Adsorptionswärme des Kohlenmonoxides und der Verschiebungs- bzw. Verdrängungswärme des Wasserstoffes unter Berücksichtigung der jeweiligen Gasmengen zusammensetzen:

$$Q = q_{\text{CO}} \cdot n_{\text{CO}} \cdot F/N_L - q_{\text{H}_2} \cdot n_{\text{H}_2} (\text{versch/verdr.}) \cdot F/N_L \quad [16]$$

q_{CO} ist die Adsorptionswärme in kJ/mol für das zugegebene Kohlenmonoxid, $F \cdot n_{\text{CO}}$ ist die zugegebene Menge Kohlenmonoxid, F die geometrische Oberfläche des Filmes und N_L die Loschmidt'sche Zahl. Der Term $q_{\text{CO}} n_{\text{CO}} F/N_L$ bedeutet die bei einem Belegungsschritt durch die Adsorption des Kohlenmonoxides freierwerdende Wärmemenge. q_{H_2} ist die Adsorptionswärme des Wasserstoffes in kJ/mol und $F \cdot n_{\text{H}_2} (\text{versch/verdr.})$ die Menge verschobenen bzw. verdrängten Wasserstoffes. $q_{\text{H}_2} n_{\text{H}_2} (\text{versch/verdr.}) F/N_L$ entspricht also der Energie, die aufgebracht werden muß, um $n_{\text{H}_2} F/N_L$ Mole Wasserstoff zu verschieben oder zu verdrängen.

Betrachtet man Abb.12 und 18, so zeigt sich, daß diese Überlegung die Tatsachen recht gut wiedergibt. Unterhalb einer Gesamtbelegung von $12 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² - dies entspricht einer Belegung $\theta \leq 0,25$ in Abb.18 -, wo noch kein Wasserstoff aus einem β_2 -ähnlichen in einen β_1 -ähnlichen Zustand verschoben, bzw. oberhalb von $25 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² Gesamtbelegung - dies entspricht einer Belegung $\theta \geq 0,75$ in Abb.18 -, wo kein Wasserstoff mehr verdrängt wird, entspricht die gemessene Wärme der Adsorptionswärme des Kohlenmonoxides.

Eine Verschiebung des Wasserstoffes ist energetisch nicht so gewichtig wie eine Verdrängung aus dem chemisorbierten Zustand. Die Wärmekurve weist daher im Bereich der Verschiebung des Wasserstoffes - entsprechend dem Bereich unterhalb des ersten Wendepunktes des Widerstandsverlaufs in Abb.12 - eine geringe, im Bereich der Verdrängung aus dem chemisorbierten Zustand - entsprechend dem Bereich zwischen den beiden Wendepunkten des Widerstandsverlaufs in Abb.12 - eine größere Differenz zur Kurve der Adsorptionswärme des reinen Systems Fe/CO auf.

5.2.0. Koadsorption von Wasserstoff auf mit Kohlenmonoxid

vorbelegten Eisenfilmen

5.2.1. Verlauf des Schichtwiderstandes

Abb.21 zeigt die graphische Auftragung des Schichtwiderstandsverlaufes dreier mit Kohlenmonoxid vorbelegter Filme. Die Vorbelegungen mit Kohlenmonoxid betragen 18, 42 und 73⁰/o bezüglich jener Summe aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff, bei der keine weiteren Adsorptionseffekte mehr festgestellt werden können. Die Summe aus n_{CO} und n_{H_2} entspricht dann einer monomolekularen Belegung bezüglich Wasserstoff. Da der Betrag der bei der Adsorption verzeichneten Widerstandsänderung unter anderem eine Funktion der Filmstärke ist, ist in der Abbildung - größerer Aussagekraft wegen - nicht der Widerstand ΔR , sondern der spezifische Widerstand ΔS (Formel 15) in Abhängigkeit von der Gesamtbelegung θ aufgetragen.

Man erkennt, daß alle drei Filme einen für Kohlenmonoxid aufeinanderfallenden Verlauf für ΔS zeigen. Dies ist auch zu erwarten, das Ergebnis entspricht dem der reinen Kohlenmonoxidadsorption. Der Verlauf des spezifischen Widerstandes für die Adsorption des Wasserstoffes weist bei dem mit 18⁰/o Kohlenmonoxid vorbelegten Film - wie bei reiner Wasserstoffadsorption - ein Maximum bei $\theta = 0,53$ auf. Ebenso zeigt der Verlauf von ΔS des mit 42⁰/o Kohlenmonoxid vorbelegten Filmes ein Maximum, das hier allerdings geringfügig zu höherer Belegung hin verschoben ist, $\theta = 0,58$. Nach einer Vorbelegung mit Kohlenmonoxid von 73⁰/o sinkt der spezifische Widerstand bei der Auffüllung des Filmes mit Wasserstoff nur noch ab.

Die drei für verschieden anteilige Wasserstoffadsorption gemessenen Kurven von ΔS zeigen parallelen Verlauf, lassen sich durch Verschiebung in Ordinatenrichtung zur Deckung bringen, auch mit an reinen Eisenfilmen gemessenen Werten (13).

Diese Tatsache zeigt, daß Wasserstoff - unabhängig von der Vorbelegung mit Kohlenmonoxid - bis zu einem Wert von $\theta = 0,53$ in einer den Schichtwiderstand erhöhenden, β_2 -ähnlichen Phase adsorbiert, danach - wiederum unabhängig vom Ausmaß der Kohlenmonoxidbelegung - in einer denselben erniedrigenden, β_1 -ähnlichen Phase. Dies entspricht völlig den Verhältnissen der Wasserstoffadsorption an reinen Eisensfilmen.

5.2.2. Verlauf der Adsorptionswärme und des Gleichgewichtsdruckes

Abb.22 zeigt den Verlauf der differentiellen Adsorptionswärme des Wasserstoffes bei den drei oben geschilderten Kohlenmonoxidvorbelegungen, Abb.23 den Verlauf der Partialdrücke von Kohlenmonoxid und Wasserstoff in der Gasphase.

Kohlenmonoxidvorbelegung - die Effekte dieser entsprechen völlig denen des reinen Systems Fe/CO - erhöht die bei der Adsorption des Wasserstoffes freiwerdende Wärme beträchtlich, Abb.22. Bei 18°/o Kohlenmonoxidvorbelegung zeigt der Wärmeverlauf des Wasserstoffes die schon im reinen System Fe/H₂ - gestrichelte Kurve in Abb.22 - gefundenen drei Stufen, bei 42°/o Vorbelegung zwei und bei 73°/o Vorbelegung eine.

Die prozentuale Erhöhung der Wärme erfolgt über die gesamte Wasserstoffbelegung hin nahezu gleichmäßig, zeigt anfänglich aber etwas höhere Werte. Andererseits ist der Einfluß des präadsorbierten Kohlenmonoxides umso größer, je größer der Anteil des Kohlenmonoxides an der Gesamtbelegung ist. 18°/o Kohlenmonoxid erzeugen eine Erhöhung der Adsorptionswärme des Wasserstoffes um 19°/o, 42°/o Kohlenmonoxid eine von 27°/o und 73°/o Kohlenmonoxid eine von 42°/o gegenüber der bei der jeweiligen Belegung gemessenen Adsorptionswärme des reinen Systems Fe/H₂.

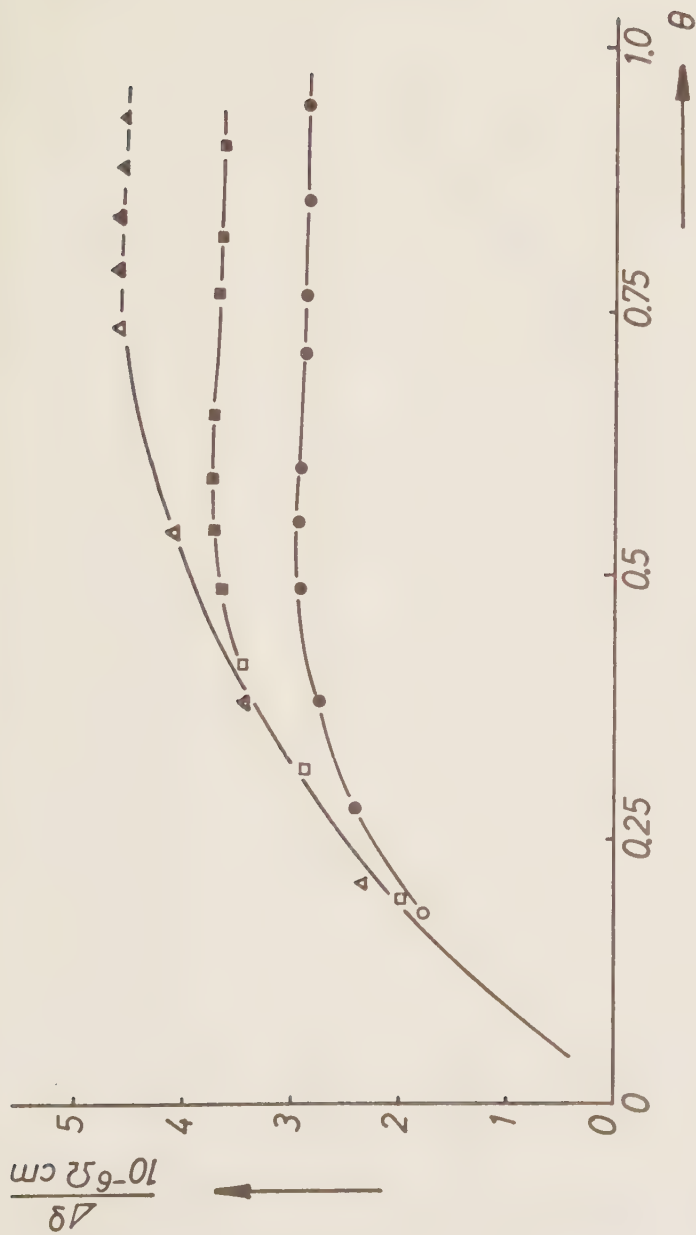


Abb. 21 Verlauf des spezifischen Widerstandes dreier Eisenfilme bei 18°C (●), 42°C (□), 73°C (▲) Vorbeleuchtung mit Kohlenmonoxid und anschließender Auffüllung der Filme mit Wasserstoff (● ■ ▲)

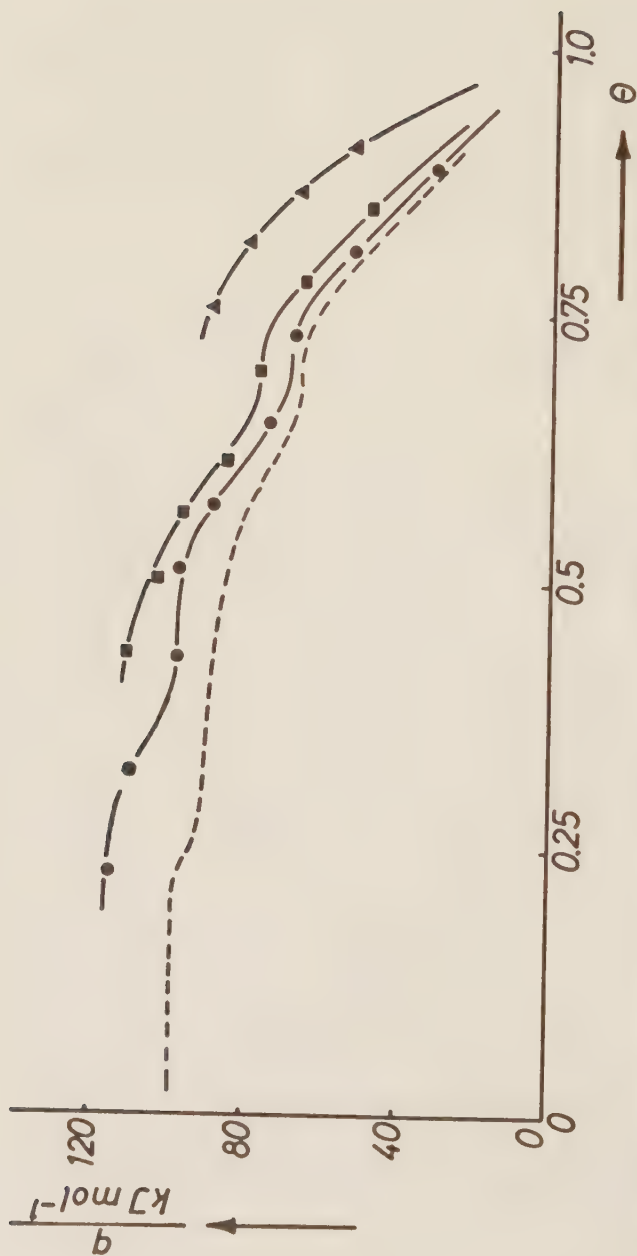


Abb. 22 Belungsabhängigkeit der Adsorptionswärme des Wasserstoffes bei der Adsorption an drei Eisenfilmen, die 18°C (●), 42°C (■), 73°C (▲) Kohlenmonoxidvorbeladung tragen; --- dem Adsorptionswärmeverlauf am reinen Eisenfilm

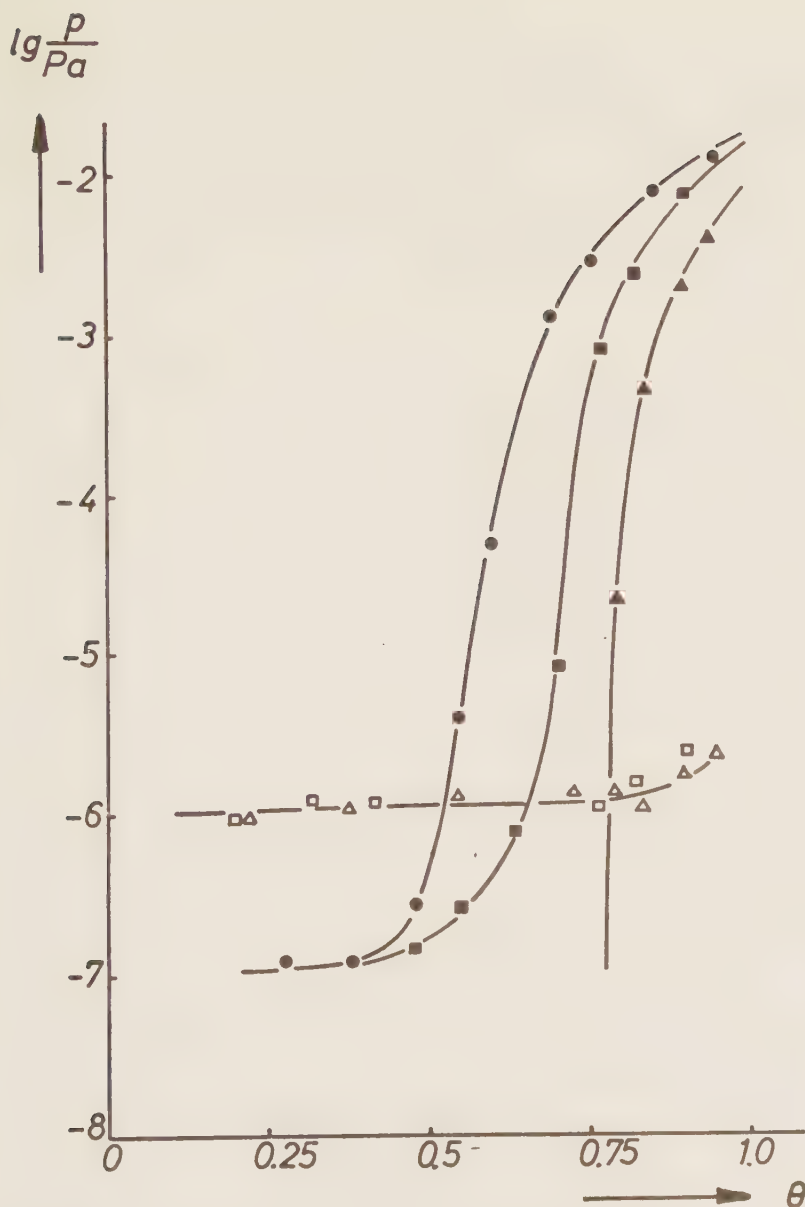


Abb.23 Partialdruckverlauf von Kohlenmonoxid (offene Symbole) und Wasserstoff (geschlossene Symbole) bei der Adsorption von Wasserstoff auf drei Eisenfilmen, die mit 18°/o (●), 42°/o (□ ■), 73°/o (△ ▲) Kohlenmonoxid vorbelegt wurden

Die differentielle Adsorptionswärme des Wasserstoffes beträgt bei den ersten Belegungsschritten im Versuch der geringsten Kohlenmonoxidvorbelegung 116 kJ/mol und liegt damit um 17 kJ/mol über der ohne Vorbelegung mit 99 kJ/mol. Der Wasserstoff vermag jedoch trotz der erhöhten Adsorptionswärme das Kohlenmonoxid nicht zu verdrängen. Dies zeigt auch der Verlauf des Partialdruckes des Kohlenmonoxides in Abb.23.

In diese Richtung weisende Ergebnisse berichteten Ponec und Cukr (26) für Eisen, Schroll (6) und Wedler (75) für Nickel. Schroll fand bei Nickel, daß sogar schon Spuren von Kohlenmonoxid die Adsorptionswärme des Wasserstoffes beträchtlich zu erhöhen vermögen. Ein Befund, der parallel läuft den zu hohen Wärmen anderer Autoren (44, 45), wo die Vakuumbedingungen weitaus schlechter waren und eine gewisse Präadsorption am Eisen nicht ausgeschlossen werden kann.

Aus diesem Grunde auch können Bagg und Tompkins (44) bis zu einer Kohlenmonoxidvorbelegung von $\theta = 0,27$ keine Erhöhung der Adsorptionswärme des Wasserstoffes am Eisen feststellen. Erst bei einer Vorbelegung von $\theta \geq 0,5$ finden sie eine Erhöhung um 16 kJ/mol gegenüber dem "reinen" System, für das sie einen Wert von 151 kJ/mol, bzw. bei anderer Lesart von 126 kJ/mol angeben, Meßtemperatur ist 293 K.

Der bei der Mischbelegung beider Gase von Kölbel (70) gefundene Oberflächenkomplex aus Kohlenmonoxid und Wasserstoff kann hier nicht die Ursache für die Erhöhung der Wärme sein, da wegen dessen stöchiometrischer Zusammensetzung die Erhöhung nur über eine Wasserstoffbelegung hin anhalten dürfte, die exakt der des präadsorbierten Kohlenmonoxides entspräche. Zudem ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen der Wasserstoff aus diesem Komplex abpumpbar und weist einen konstanten Wasserstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa auf, Kap.5.1.3.

Der Wasserstoff in diesem Versuch ist nicht abpumpbar. Bei der Kohlenmonoxidvorbelegung von 18% ist der Verlauf des Wasserstoffdruckes noch etwa vergleichbar dem des reinen Systems Fe/H₂, bei 42% und 73% Kohlenmonoxidvorbelegung

ist er niedriger, Abb.23; dies auch ein Befund, der für eine festere Bindung des Wasserstoffes an das Adsorbens spricht.

Tabelle 1 zeigt, daß die Adsorptionswärmen des Wasserstoffes bei einem Gesamtbelegungswert von Kohlenmonoxid und Wasserstoff absinken, der dem Betrag der monomolekularen Bedeckung bei der unbeeinflussten Wasserstoffadsorption entspricht.

Kohlenmonoxidvorbelegung		Gesamtbedeckung CO + H ₂ für $q \rightarrow 0$ kJ/mol	
absoluter Wert	in %		
0 Moleküle/cm ²	0	21 · 10 ¹⁴ Moleküle/cm ²	
3,5 · 10 ¹⁴ "	18	19,5 · 10 ¹⁴ "	
8 · 10 ¹⁴ "	42	19 · 10 ¹⁴ "	
16 · 10 ¹⁴ "	73	22 · 10 ¹⁴ "	

Tabelle 1: Kohlenmonoxidvorbelegung und Gesamtbelegung dreier Eisenfilme

Dieses Ergebnis spricht ebenfalls gegen eine direkte Wechselwirkung der beiden Gase, egal ob diese sich in einem stöchiometrischen Komplex offenbart oder in elektrostatischen Dipol-Dipolwechselwirkungen bzw. van der Waal'schen Wechselwirkungen.

Sehr wohl ist eine indirekte Wechselwirkung möglich, indem das Kohlenmonoxid die Eigenschaften der verbleibenden freien Oberfläche so verändert, daß die nachfolgende Wasserstoffadsorption andere Bedingungen vorfindet als bei der Adsorption auf einer reinen Eisenoberfläche.

Grimley (51 bis 53) diskutiert eine solche Wechselwirkung über den Einfluß chemisorbierter Molekeln auf die freien Elektronen des Metalls. Chemisorbiert ein Molekül oder Atom auf einem Metallfilm, so wird dadurch die Elektronen-

dichte des Metalls beeinflusst. Zwischen mehreren chemisorbierten Molekeln, die die gleichen Elektronen beeinflussen, muß daher eine Wechselwirkung bestehen; diese ist indirekter Art und anisotrop, parallel der Metalloberfläche. Solche Beeinflussung kann auch auf entferntere Adsorptionsplätze wirken, sie kann sowohl abstoßender als auch anziehender Natur sein.

Schroll (6) macht eine solche Wechselwirkung im Parallelsystem $\text{Ni}/\text{CO-H}_2$ für eine entsprechende Erhöhung der Wasserstoffadsorptionswärme an mit Kohlenmonoxid vorbelegten Nickelflächen verantwortlich.

5.3.0. Alternierende Belegung von Eisenfilmen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff

5.3.1. Meßergebnisse

Abb.24 zeigt die Belegungsabhängigkeit des Schichtwiderstandes und der Adsorptionswärme bei alternierender Belegung eines Eisenfilmes mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff. Die Beiträge der Kohlenmonoxidzugaben verhalten sich zu denen der Wasserstoffzugaben etwa wie 5 zu 2, die erste Zugabe ist Kohlenmonoxid.

Die im reinen System durch Kohlenmonoxid verursachten Effekte bezüglich der Änderung des Schichtwiderstandes sind etwa dreimal so groß wie die durch Wasserstoff verursachten. Diese Tatsache und das Übergewicht der Kohlenmonoxidzugaben ist die Ursache, daß der Gesamtwiderstandsverlauf dem der reinen Kohlenmonoxidadsorption sehr nahe kommt. Man erkennt außerdem, daß die Wasserstoffzugaben oberhalb einer Gesamtbelegung von $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² keinen Einfluß mehr auf die Änderung des Schichtwiderstandes haben.

Die bei der Adsorption von Wasserstoff verursachten Wärmen sinken von anfänglich 125 kJ/mol auf unmeßbar kleine Werte bei einer Gesamtbelegung von $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² ab. Die für die Kohlenmonoxidadsorption meßbaren Wärmen zeigen für geringe Belegung einen Wert von 153 kJ/mol, fallen bei einer Gesamtbelegung von $33 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² dann auf Null ab.

Da in Abb.24 die Summe der zugegebenen Mengen Kohlenmonoxid und Wasserstoff als Belegungsachse gewählt ist, kann aus der Darstellung nur schwierig die Belegung mit jeweils nur einer Gasart entnommen werden. Es sind daher in Abb.25 und 26 diese Meßgrößen nochmals als Funktion nur der Belegung mit der zugehörigen Gasart aufgetragen. In beide Abbildungen sind die Ergebnisse einer bzw. zweier weiterer Messungen aufgenommen.

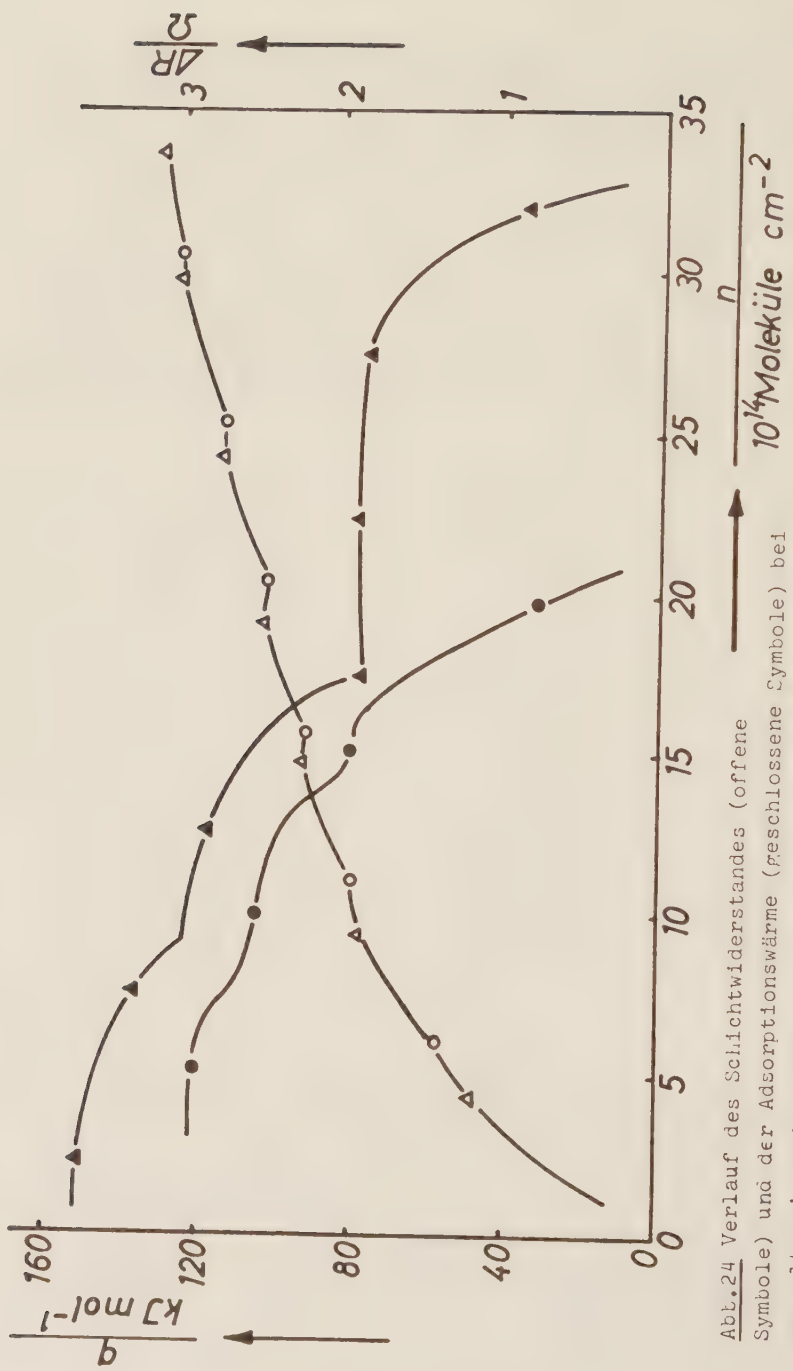


Abb. 24 Verlauf des Schichtwiderstandes (offene Symbole) und der Adsorptionswärme (geschlossene Symbole) bei der alternierenden Belegung eines Eisenfilmes mit Kohlenmonoxid ($\Delta \blacktriangle$) und Wasserstoff ($\circ \bullet$)

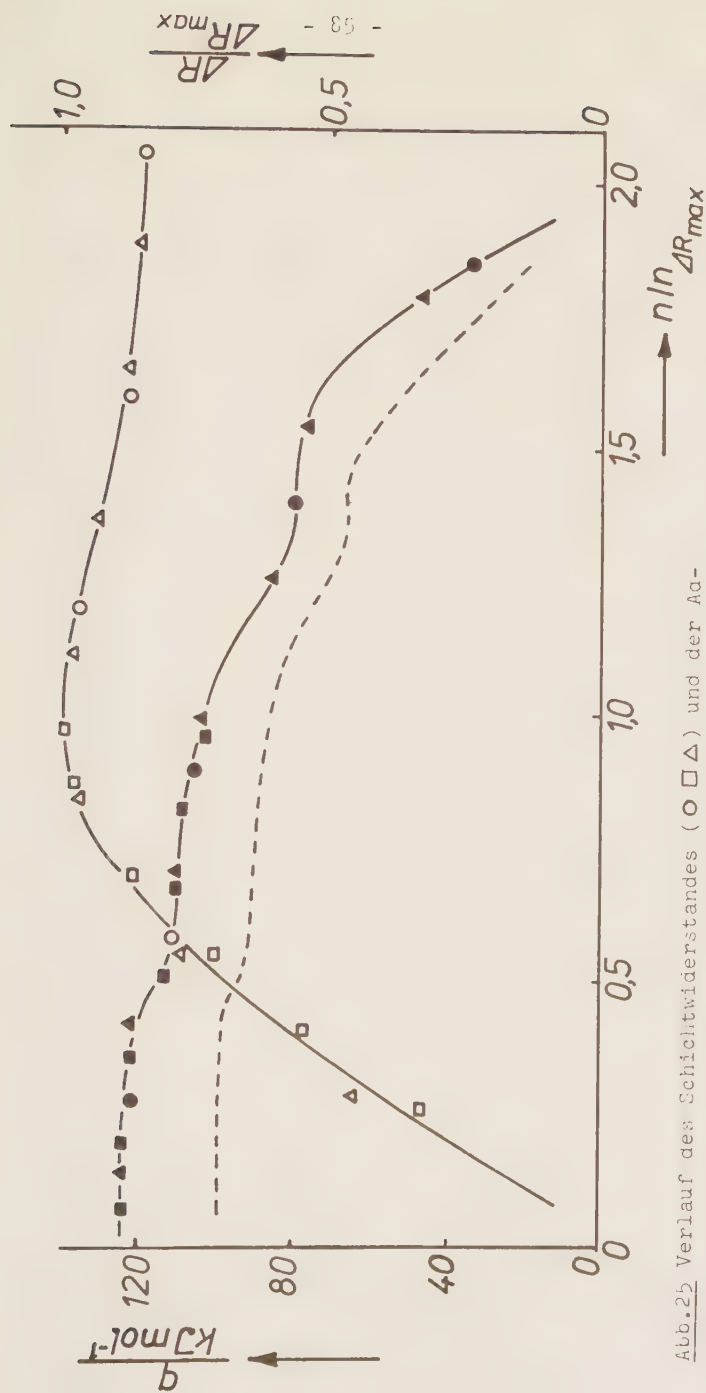
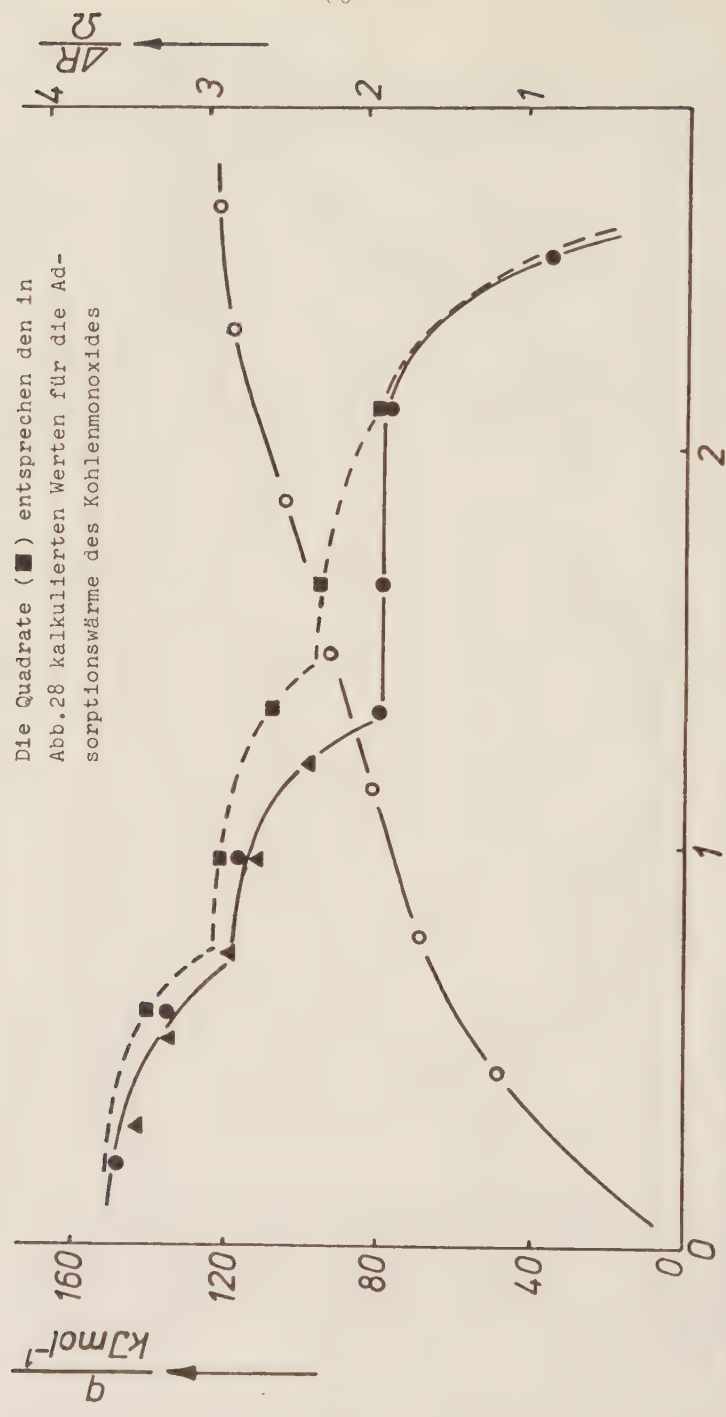


Abb. 25 Verlauf des Schichtwiderstandes ($\circ \square \triangle$) und der Adsorptionswärme ($\bullet \blacksquare \blacktriangle$) für Wasserstoff bei der alternierenden Beladung von drei Eisenfilmen in Abhängigkeit von nur der Beladung mit Wasserstoff



Die Quadrate (■) entsprechen den in Abb. 28 kalkulierten Werten für die Adsorptionswärme des Kohlenmonoxides

Abb. 26 Verlauf des Schichtwiderstandes (O) und der Adsorptionswärme (●▲) für Kohlenmonoxid bei der alternierenden Belegung von zwei Eisenfilmen in Abhängigkeit von nur der Belegung mit Kohlenmonoxid. Die Kreise (O●) entsprechen der in Abb. 24 dargestellten Messg.

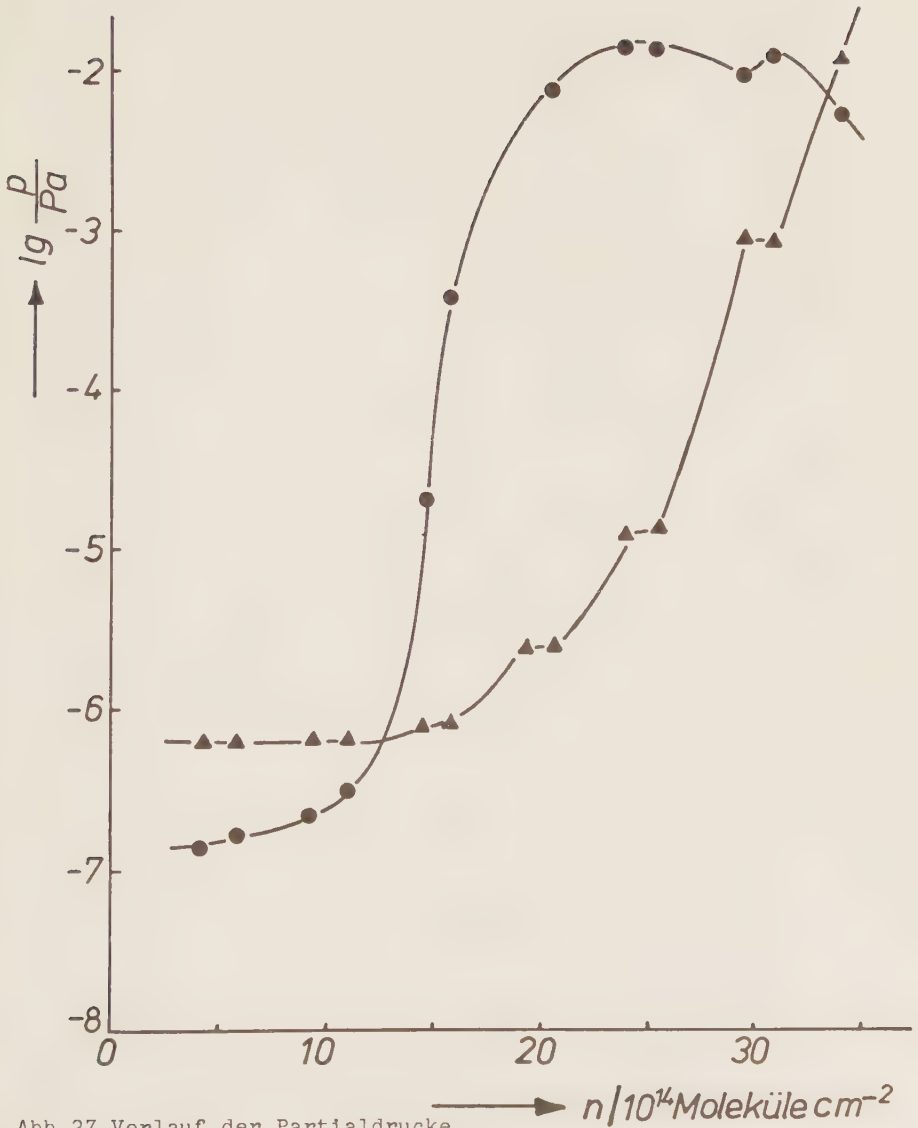


Abb.27 Verlauf der Partialdrucke von Kohlenmonoxid (▲) und Wasserstoff (●) bei alternierender Belegung eines Eisenfilmes in Abhängigkeit von der Gesamtbelegung. Diese Gasanalyse ist zugehörig der in Abb.24 dargestellten Messung.

Aus Abb.24 läßt sich eine Strukturierung der Wärmekurven für Kohlenmonoxid und Wasserstoff vermuten, jedoch wegen in weiten Abständen liegenden Meßpunkten nicht exakt beweisen. Will man kleinere Belegungsschritte in besonders interessanten Teilen der Meßkurven vornehmen, so läßt sich in Anbetracht der beschränkten Ampullenanzahl eine Vollbelegung des Filmes bezüglich Kohlenmonoxid bzw. Wasserstoff nicht mehr erreichen. Es bleibt für eine Normierung der Kurven nur noch jener Belegungspunkt, an dem der durch Wasserstoff verursachte Widerstandsverlauf den Wert $\Delta R_{\max}$ erreicht. Dieser Wert $\Delta R_{\max}$ ergibt sich für Abb.25 aus der rein auf Wasserstoff bezogenen Belegung, für Abb.26 aus einem Belegungswert, der sich aus beiden Gasen - Kohlenmonoxid und Wasserstoff - zusammensetzt. Eventuelle Unterschiede der Rauigkeit und damit des Fassungsvermögens der Filme sind damit sowohl für Wasserstoff als auch Kohlenmonoxid berücksichtigt, so daß eine Normierung auf diese Art zulässig ist.

Auf diese Weise normiert stellt Abb.25 die Belegungsabhängigkeit des Schichtwiderstandes und des durch Wasserstoffadsorption verursachten Wärmeeffektes dar. Gestrichelt ist der Verlauf der Adsorptionswärme des Wasserstoffes am reinen Film dargestellt. Abb.26 zeigt die Belegungsabhängigkeit des Widerstandes und der Adsorptionswärme für das Kohlenmonoxid bei alternierender Belegung, auch hier gestrichelt eingezeichnet der Wärmeverlauf am reinen Film.

Abb.27 zeigt für die in Abb.24 dargestellte Messung die Gasanalyse.

5.3.2. Diskussion der Ergebnisse

Die alternierende Belegung eines Eisenfilmes mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff faßt weitgehend die bei der bisherigen Koadsorption der beiden Gase gemachten Beobachtungen zusammen.

Der durch die Adsorption von Kohlenmonoxid verursachte Widerstandsanstieg zeigt für niedere Belegung einen nahezu linearen Verlauf, Abb.26. Wie schon bei der Wasserstoffprä-

adsorption flacht dann die Kurve ab, ab der dritten Kohlenmonoxidzugabe in Abb.24 und der entsprechenden Zugabe in Abb.26. Dies entspricht einer Gesamtbelegung von $11 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm². Bei weiterer alternierender Belegung steigt der durch Kohlenmonoxid verursachte Widerstandszuwachs dann überproportional an, ab der fünften Kohlenmonoxidzugabe im ersten Versuch, Abb.24, d.h. ab einer Gesamtbelegung von $20,5 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm², um dann einem Endwert von $2,9 \Omega$ zuzustreben, Abb.26.

Der durch zwei Wendepunkte charakterisierte Widerstandsverlauf für Kohlenmonoxid läßt auch hier auf eine Verschiebung des Wasserstoffes aus der den Schichtwiderstand erhöhenden β_2 -ähnlichen Phase in die erniedrigende β_1 -ähnliche Phase schließen, sowie daran anschließend auf die Verdrängung aus dieser letzteren Phase.

Der durch Wasserstoff verursachte Widerstandsverlauf zeigt tatsächlich - integriert in das Gesamtsystem - das gewohnte Bild einer durch Widerstandsanstieg charakterisierten β_2 -ähnlichen Phase und einer durch Widerstandsabfall charakterisierten β_1 -ähnlichen, Abb.24 und 25. Ab $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² als bisherige Belegung zeigen Wasserstoffzugaben keinen Einfluß mehr auf den Verlauf des Schichtwiderstandes sowie keinen kalorimetrisch auswertbaren Wärmeeffekt mehr.

Die sich im spezifischen Verlauf des durch Wasserstoffadsorption veränderten Widerstandes abzeichnenden β_2 - und β_1 -ähnlichen Adsorptionsphasen machen sich - wie schon in den vorhergehenden Experimenten - in einer Strukturierung der Wärmekurve des Wasserstoffes bemerkbar, Abb.24 und 25.

Die Adsorptionswärme des Wasserstoffes ist mit anfänglichen 125 kJ/mol um 26 kJ/mol höher als die des reinen Systems Fe/H₂ mit 99 kJ/mol. Diese Erhöhung hält - prozentual - über den gesamten wasserstoffbelegungsbereich an. Ursache für die Erhöhung ist die indirekte Wechselwirkung mit dem koadsorbierten Kohlenmonoxid (51 bis 53).

Eine weitergehende Diskussion dieser Feststellungen soll an späterer Stelle dieses Kapitels erfolgen.

Betrachtet man in Abb.24 und 26 den Verlauf der durch Kohlenmonoxidadsorption verursachten Wärme, so zeigt sich bei niedriger Gesamtbelegung nur eine geringe Beeinflussung durch Wasserstoff, hier findet noch weitgehend unbeeinflusste Adsorption von Kohlenmonoxid statt.

Bei weiterer alternierender Belegung beobachtet man eine deutliche Erniedrigung der durch Kohlenmonoxid hervorgerufenen Wärme gegenüber dem reinen System Fe/CO. Dies ist in jenem Bereich, in dem die Widerstandskurve eine Verschiebung des Wasserstoffes am Eisen offenbart, die hierfür benötigte Energie verursacht den Abfall. Der in dem nächsten Belegungsbereich überproportionale Widerstandsanstieg durch Kohlenmonoxidadsorption erklärt den anhaltenden Wärmeabfall bei dessen Adsorption durch Verdrängung von Wasserstoff aus der Chemisorptionsphase. Ist diese Verdrängung abgeschlossen, nehmen der Widerstand und die Adsorptionswärme "normalen" Verlauf an, die Effekte entsprechen denen der reinen Kohlenmonoxidadsorption.

Der Druckverlauf zeigt bezüglich Kohlenmonoxid ein dem reinen System entsprechendes Bild. Wasserstoff steigt von einem anfänglichen Partialdruck von $1 \cdot 10^{-7}$ Pa auf einen von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa bei $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² Gesamtbelegung an, entsprechend einer Wasserstoffvollbelegung. Obwohl entsprechend den Erfahrungen am reinen System Fe/H₂ weitere Wasserstoffzugaben nicht mehr adsorbiert werden sollten, werden zwei weitere Zugaben im Bereich $25 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² und $30 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² Gesamtbelegung jedoch bei einem Wasserstoffpartialdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa noch adsorbiert. Es handelt sich um das gleiche Phänomen, das sich schon bei der Verdrängung des Wasserstoffes durch Kohlenmonoxid in Kap.5.1.0. bemerkbar machte.

Ist auch bezüglich Kohlenmonoxid eine monomolekulare Bedeckung erreicht, so sinkt der Wasserstoffpartialdruck rapide ab, in Übereinstimmung mit den Ergebnissen in Kap. 5.1.0. Es kann sich hier nur wieder um ein Ausbilden des lockeren Oberflächenkomplexes FeCO·H₂ handeln.

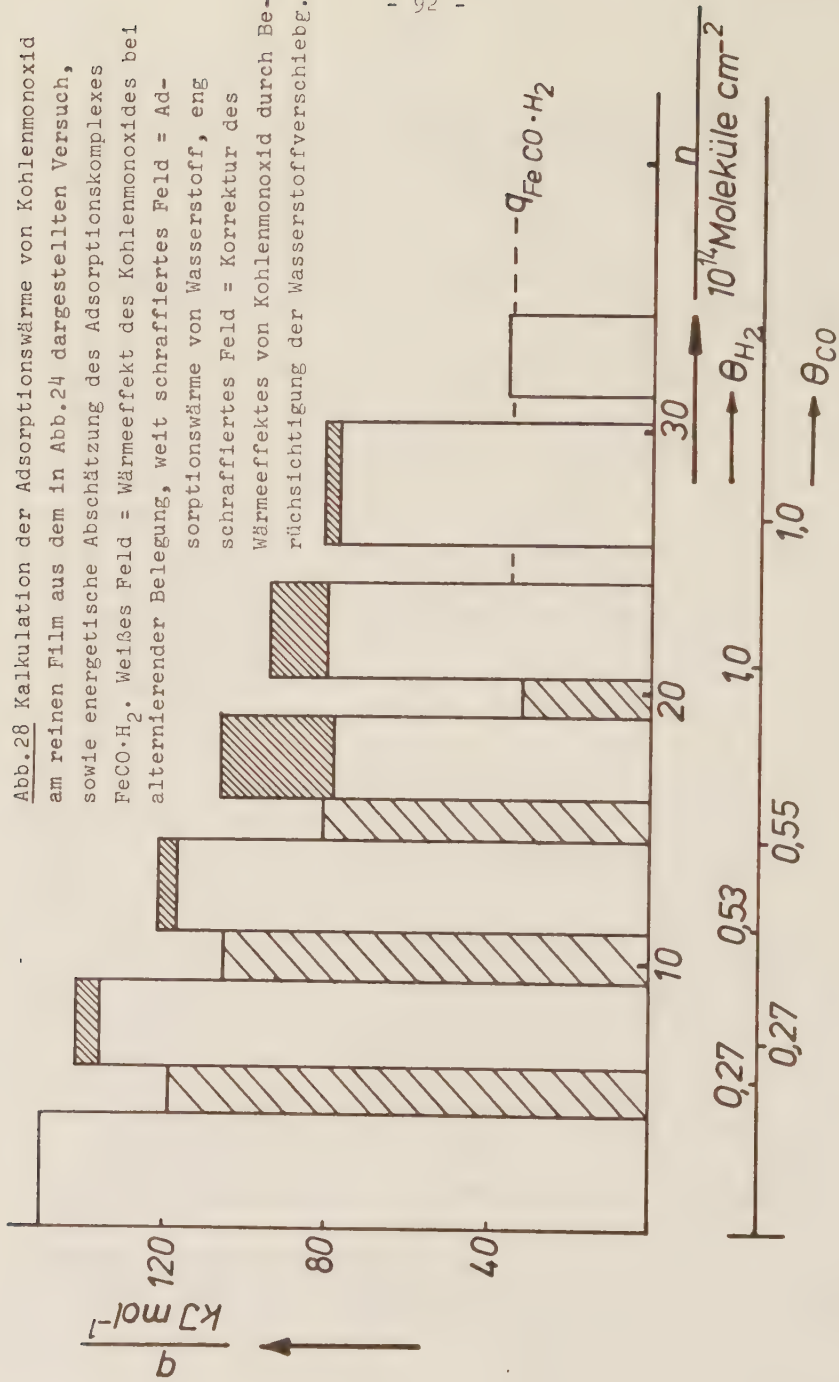
Aus dem Verlauf des Schichtwiderstandes, der differentiellen Adsorptionswärme und aus der Gasanalyse ist nur bedingt zu klären, in welcher Weise die Koadsorption der beiden Gase vonstatten geht. Bis zum halben Wert jener Gesamtbelegung, bei der Wasserstoffzugaben keinen Effekt mehr hervorrufen, kann zunächst keine über das in den vorherigen Kapiteln Festgestellte hinausgehende Aussage über die Wechselwirkung der beiden Gase am Eisen gemacht werden.

In Abb.28 ist der Versuch dargestellt, das Adsorptionsgeschehen des in Abb.24 gezeigten Versuches als Funktion dreier Belegungsbereiche zu erfassen. Diese Bereiche entsprechen jenen, die schon bei der Adsorption von Wasserstoff bzw. Kohlenmonoxid am reinen Eisenfilm als charakteristisch für das jeweilige System erkannt wurden, Kap.3.0.0. und 4.0.0. In Kap.5.1.0. hatte sich bei der Koadsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid gezeigt, daß das Kohlenmonoxid den Wasserstoff aus den energetisch günstigsten Adsorptionsplätzen in energetisch ungünstigere zu verschieben, bzw. wenn keine Verschiebung mehr möglich ist - der Film trägt dann mehr als $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² Gesamtbelegung - aus der Chemisorptionsphase insgesamt zu verdrängen vermag. Innerhalb eines solchen Belegungsbereiches aber adsorbieren beide Gase nebeneinander, ohne direkte Wechselwirkung.

Bei der alternierenden Belegung kann nur der Wärmeeffekt des Gesamtgeschehens gemessen werden, d.h. es wird für die Adsorption des Kohlenmonoxides eine Wärme gemessen, die um den Energiebetrag der Verschiebung bzw. Verdrängung des Wasserstoffes reduziert ist.

In Abb.28 ist der bei jeder Gaszugabe gemessene Wärmeeffekt aufgetragen. Für die Wasserstoffzugaben entspricht der gemessene Effekt der für diesen Belegungsbereich typischen Adsorptionswärme, unter Berücksichtigung der indirekten Wechselwirkung mit Kohlenmonoxid, welche die Adsorptionswärme des Wasserstoffes am Eisen beträchtlich erhöht. Die für die Kohlenmonoxidadsorption gemessenen Wärmeeffekte sind in der Tat geringer als die im reinen System Fe/CO zu messenden.

Abb. 28 Kalkulation der Adsorptionswärme von Kohlenmonoxid am reinen Film aus dem in Abb. 24 dargestellten Versuch, sowie energetische Abschätzung des Adsorptionskomplexes $\text{FeCO} \cdot \text{H}_2$. Weißes Feld = Wärmeeffekt des Kohlenmonoxides bei alternierender Belegung, weit schraffiertes Feld = Adsorptionswärme von Wasserstoff, eng schraffiertes Feld = Korrektur des Wärmeeffektes von Kohlenmonoxid durch Berücksichtigung der Wasserstoffverschiebung



Addiert man in der graphischen Auftragung der Abb.28 den Energiebetrag, der durch die Verschiebung des Wasserstoffes auf ungünstigere Adsorptionsplätze erhalten wird, zu dem gemessenen Wärmeeffekt der Kohlenmonoxidadsorption, so erhält man - unter Berücksichtigung beider Gasmengen - für Kohlenmonoxid Adsorptionswärmen, die genau denen des reinen Systems entsprechen, Abb.26.

Die Kalkulation liefert allerdings nur bis zu einer Gesamtbelegung von $21 \cdot 10^{14}$ Moleküle/cm² richtige Werte. Um über diesen Belegungsbereich hinausgehend noch richtige Werte für die Kohlenmonoxidadsorption zu erhalten, ist es notwendig, für den aus der Chemisorptionsphase verdrängten, aber in der Gasphase nicht erscheinenden Wasserstoff eine Sorptionswärme von 34 kJ/mol anzunehmen.

Diese Verschiebungs- bzw. Verdrängungsvorgänge lassen sich mit Formel 16 rechnerisch ebenso gut erfassen:

$$Q = q_{CO} \cdot n_{CO} \cdot F/N_L - q_{H_2} \cdot n_{H_2} \cdot F/N_L \quad [16']$$

Q ist der kalorimetrisch meßbare Wärmeeffekt, q die entsprechende Adsorptionswärme der Gase Kohlenmonoxid und Wasserstoff für den jeweiligen Belegungsbereich, F·n die entsprechende Gasmenge, F die geometrische Fläche des Filmes, N_L die Loschmidt'sche Zahl.

Eine reine Koadsorption ohne Verschiebungs- oder Verdrängungseffekte liegt bei dem dargestellten Versuch nur im Bereich der ersten beiden Zugaben, d.h. bei $\theta \leq 0,27$ vor. Wechselwirkungen indirekter Art finden aber auch hier schon statt, die stark erhöhte Adsorptionswärme des Wasserstoffes, 125 kJ/mol gegenüber 99 kJ/mol im reinen System, beweist dies. Bei allen folgenden Kohlenmonoxidzugaben findet eine Verschiebung oder Verdrängung des Wasserstoffes in einen energetisch ungünstigeren Zustand statt.

Ob die drei sich in den Wärmekurven der Abb.24, 25 und 26 auch hier als Stufen abzeichnenden Belegungsbereiche einer

Heterogenität a priori oder einer induzierten zuzuschreiben sind, kann auch in diesem Kapitel letztendlich nicht geklärt werden. Sicher ist nur, daß die Beweglichkeit der adsorbierten Wasserstoffmolekeln so hoch ist, daß eine Verschiebung aus einer Adsorptionsphase in eine andere möglich ist, ohne daß der Wasserstoff erst in die Gasphase übertreten und dann re-adsorbieren müßte. Eine massenspektrometrische Untersuchung der Gasphase im Augenblick der Kohlenmonoxidadsorption zeigt dies.

Interessant ist, daß eine Annahme von 34 kJ/mol für die Sorption von Wasserstoff über die monomolekulare Belegung - bezüglich Wasserstoff - hinaus nötig ist, um die Wärmen derjenigen Kohlenmonoxidzugaben, die bei einem über die Wasserstoffmonobelegung hinausgehenden Bedeckungsgrad adsorbiert werden, so korrigieren zu können, daß die Werte denen des reinen Systems Fe/CO entsprechen.

Da im reinen System Fe/H₂ Wasserstoff über die monomolekulare Belegung hinaus bei den gegebenen Bedingungen nicht adsorbiert wird, muß der Wert von 34 kJ/mol die Bildungswärme sein, die der Oberflächenkomplex FeCO·H₂ aufweist. Eine energetische Abschätzung des Oberflächenkomplexes scheint also mit diesen Überlegungen möglich zu sein; kalorimetrisch ist dies nicht möglich, da die Wärmeentwicklung von Wasserstoffadsorption auf mit Kohlenmonoxid voll belegtem Eisenfilm nicht das meßtechnische Bild der schnell verlaufenden Chemisorption (4) bietet, sondern eine sehr langsame Reaktion darstellt. Die planimetrische Abschätzung der Flächen unter den Wärmekurven weist aber in die Richtung eines Wertes der oben genannten Größe. Die für die kleinen Effekte erforderliche hohe Meßempfindlichkeit führt zu mangelnder Reproduzierbarkeit, wohl auch hervorgerufen durch den für kalorimetrische Messungen schon recht hohen Gleichgewichtsdruck im Bereich von 10^{-2} Pa.

Kölbel und Roberg (45) finden für den locker gebundenen, stöchiometrischen Adsorptionskomplex $\text{FeCO} \cdot \text{H}_2$ Desorptionswärmen von 62 kJ/mol bis 84 kJ/mol, bezogen auf ein im Mengenverhältnis $\text{CO}/\text{H}_2 = 1$ desorbierendes Gas. Da in diesem Wert noch die Desorptionswärme des Kohlenmonoxides steckt, deckt sich diese Angabe gut mit der eigenen Abschätzung.

5.4.0. Untersuchung des katalytischen Effektes eines aufgedampften Eisenfilmes unter Hochvakuumbedingungen

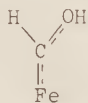
Eisen stellt ebenso wie Kobalt und Nickel in Verbindung mit Alkalipromotoren einen Katalysator der Fischer-Tropsch-Synthese dar (21).

Beim Arbeiten ohne erhöhten Druck und bei 450 K entstehen sauerstofffreie, gesättigte und ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe (KW):



Die Primärprodukte dieser industriellen Synthese sind 20°/o Methan, 10°/o leicht siedende KW, 40°/o bis 470 K siedende KW - Benzin -, 20°/o bis 590 K siedende KW - Dieselöl - und 10°/o feste KW - Paraffine -.

Kölbel (31, 70, 73) schlägt als Primärschritt einen locker gebundenen, stöchiometrisch definierten Adsorptionskomplex zwischen Kohlenmonoxid und Wasserstoff vor, der bei der Desorption jedoch wieder zu zerfallen vermag:



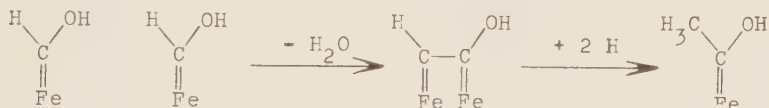
Er betrachtet diesen Komplex als Analogon zu Übergangskomplexen aus dem Bereich der Kinetik der Reaktionen in homogener Phase. Die Desorptionswärme dieses Komplexes liegt zwischen 62 kJ/mol und 84 kJ/mol, siehe auch Kap.5.3.0. Eine gegenseitige Stabilisierung des Komplexes soll über Wasserstoffbrücken möglich sein (71).

Darüber hinaus postuliert Kölbel (31) eine Kondensation mit weiteren Oberflächenkomplexen in der in Schema 4 gezeigten Art:



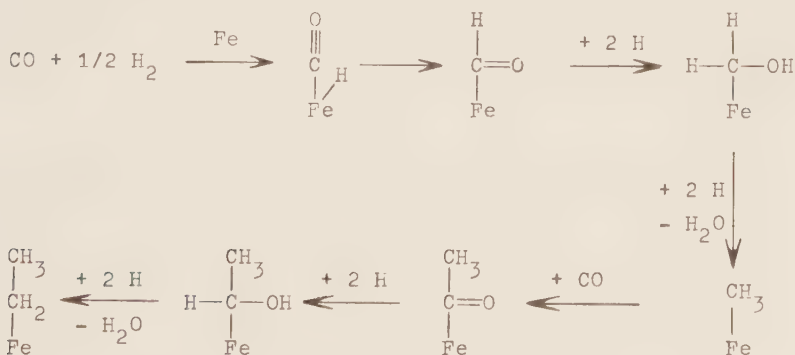
Schema 4: Kondensation von Oberflächenkomplexen nach Kölbel (31)

Anderson (72, 76) schlägt ein Kettenwachstum anderer Art vor, Schema 5:



Schema 5: Kondensation von Oberflächenkomplexen nach Anderson (72,76)

Dry und Shingles (77) diskutieren einen Mechanismus, der insgesamt nur einen Adsorptionsplatz erforderlich macht, Schema 6:



Schema 6: Kettenwachstum am Eisen nach Dry und Shingles (77)

Diese Reaktionsschritte wurden allerdings bei durchwegs höheren Drucken und Temperaturen als in der vorliegenden Arbeit gefunden. Bei der beschriebenen Koadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff war ein Methanpartialdruck von

maximal $4 \cdot 10^{-5}$ Pa meßbar. Diese maximalen Methanwerte waren stets auch mit hohen Wasserstoffdrücken verbunden, d.h. $p_{H_2} \approx 10^{-2}$ Pa. Eine katalytische Methanbildung am Eisen unter den angewandten experimentellen Bedingungen ist damit nicht auszuschließen. Allerdings hatte sich schon bei der reinen Kohlenmonoxidadsorption am Eisen stets ein Partialdruck des Methans bis zu $7 \cdot 10^{-6}$ Pa eingestellt, das dabei gefundene Methan kann nur aus den Ampullen stammen. Es kann entweder durch glasbläserische Tätigkeit oder bei der Kohlenmonoxidherstellung durch thermische Zersetzung von Calciumoxalat in die Ampullen hineingelangt sein (33).

Es hat sich außerdem gezeigt, daß chemische Umsetzungen zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid unter Methanbildung an den weiß glühenden Kathoden von IM- und Massenspektrometerröhre nicht ausgeschlossen werden können (78, 79). Die Kathoden bestehen aus mit Thoriumoxid beschichtetem Iridium.

Über einem Eisenfilm konnte auch unter - im Rahmen der experimentellen Möglichkeiten - erhöhtem Druck, $p_{H_2} \approx p_{CO} \approx 10^{-2}$ Pa, und erhöhter Temperatur, $T = 600$ K, maximal² nur ein Methanpartialdruck von $4 \cdot 10^{-5}$ Pa erhalten werden; die heißen Kathoden der Röhren erzeugten ohne Film einen Methanpartialdruck von maximal $1,2 \cdot 10^{-5}$ Pa.

Eine katalytische Methanbildung kann damit nicht eindeutig nachgewiesen, jedoch auch nicht ausgeschlossen werden. Mit Sicherheit aber kann der von Kölbel (31) postulierte und nachgewiesene Oberflächenkomplex $FeCO \cdot H_2$ als stöchiometrisches Vorprodukt einer Fischer-Tropsch-Reaktion auch für diese Arbeit angenommen werden.

6.0.0. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die Adsorption und die Koadsorption von Wasserstoff, Deuterium und Kohlenmonoxid bei 273 K auf Eisenfilmen untersucht, die zuvor unter Ultrahochvakuumbedingungen aufgedampft wurden.

Es werden die bei der Adsorption der Gase auftretenden differentiellen Adsorptionswärmen, die Änderung des Schichtwiderstandes und die Zusammensetzung der überstehenden Gasphase erfaßt. Danach wird teilweise auch die thermische Desorption studiert.

Bei der Belegung eines Eisenfilmes mit Deuterium ergibt sich prinzipiell der gleiche Verlauf der Adsorptionswärme wie bei der Belegung mit Wasserstoff. Der Wert der differentiellen Adsorptionswärme des Deuteriums liegt aber mit 105 kJ/mol um 6 kJ/mol höher als der des Wasserstoffes mit 99 kJ/mol. Dieser Effekt erklärt sich durch die unterschiedliche Differenz der Nullpunktsenergien der Gase und der Adsorptionskomplexe.

Bei der Verfolgung des Schichtwiderstandes und des Gleichgewichtsdruckes kann der Isotopieeffekt nicht festgestellt werden, er ist offenbar zu gering.

Die Adsorption von Deuterium ist wie die von Wasserstoff auf Eisenfilmen bei 273 K durch drei Belegungsbereiche charakterisiert.

Im ersten Bereich zeigt die Adsorptionswärme bis $\Theta = 0,27$ ein Plateau von 105 kJ/mol bzw. 99 kJ/mol, der Schichtwiderstand steigt nahezu linear an. Das Gas adsorbiert an den energetisch günstigsten Plätzen, der Gleichgewichtsdruck beträgt $1 \cdot 10^{-7}$ Pa.

Im zweiten Bereich fällt die Adsorptionswärme auf ein Plateau bei 94 kJ/mol bzw. 88 kJ/mol ab. Die Widerstandskurve zeigt geringeren Anstieg bis zu einem Belegungswert von $\Theta = 0,53$. Bis zu diesem Belegungswert zeigt der Gleichgewichtsdruck auch hier einen Wert von circa $1 \cdot 10^{-7}$ Pa. Ein

Nachweis der beiden flächenspezifischen Teilphasen mit Hilfe der thermischen Desorption gelingt nicht. Das Gas erscheint bei der thermischen Desorption einheitlich als β_2 -Phase.

Im dritten Bereich fällt die Adsorptionswärme für Deuterium und Wasserstoff nach Durchlaufen einer durch Attraktionswechselwirkungen erklärbaren Schulter auf unmeßbar kleine Werte bei $\Theta = 1$ ab. Hier bewirkt die Adsorption einen Widerstandsabfall an der Schicht, so daß der Widerstandsverlauf insgesamt ein Maximum bei $\Theta = 0,53$ aufweist. Der Gleichgewichtsdruck steigt steil an bis zu einem Wert von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa bei $\Theta = 1$. Für das Zustandekommen dieser Adsorptionsphase, β_1 , wird eine induzierte Heterogenität verantwortlich gemacht. Die beiden Energieniveaus im Belegungsbereich $0 < \Theta \leq 0,53$ sind einer Heterogenität a priori zuzuschreiben.

Die Messung der Adsorptionswärme des Kohlenmonoxides am Eisen zeigt noch stärker als die des Wasserstoffes eine Belegungsabhängigkeit, auch hier sind drei Stufen zu erkennen.

Eine erste Stufe, bis $\Theta = 0,27$ reichend, zeigt einen Abfall der Adsorptionswärme von 153 kJ/mol auf 122 kJ/mol. Der Schichtwiderstand zeigt anfangs nahezu linearen Anstieg, der Gleichgewichtsdruck des Kohlenmonoxides beträgt gleichbleibend $1 \cdot 10^{-6}$ Pa.

Die zweite Stufe zwischen $\Theta = 0,27$ und $\Theta = 0,55$ zeigt einen Abfall der Adsorptionswärme von 122 kJ/mol auf 95 kJ/mol. Der Schichtwiderstand steigt weiterhin an, jedoch zunehmend geringer. Der Partialdruck des Kohlenmonoxides beträgt noch etwa $1 \cdot 10^{-6}$ Pa. Die beiden bisherigen, durch unterschiedliche Adsorptionsenergie charakterisierten Adsorptionsspecies lassen sich nicht - wie schon bei Wasserstoff - mittels der thermischen Desorption aufschlüsseln, sie bilden gemeinsam die β_2 -Phase.

Ab $\Theta = 55$ zeigt die Adsorptionswärme einen Abfall von 95 kJ/mol auf unmeßbar kleine Werte, der Widerstandsanstieg flacht zur Horizontalen ab. Der Gleichgewichtsdruck steigt steil auf etwa $1 \cdot 10^{-2}$ Pa bei Erreichen der monomolekularen Bedeckung an. Diese Stufe kann in der thermischen Desorption als β_1 -Phase wiedergefunden werden.

Die Diskussion der Adsorptionswärme und der Bindungszustände im System Fe/CO macht den Einfluß einer Heterogenität a priori wahrscheinlich; es wird angenommen, daß die beiden ersten Stufen der Adsorptionswärme bis $\Theta = 0,55$ dadurch verursacht werden. Die mit β_1 bezeichnete Adsorptionsphase ist einer durch präadsorbiertes Kohlenmonoxid induzierten Heterogenität zuzuschreiben.

Im Bereich der Koadsorption werden die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Eisenfilmen, die mit Wasserstoff vorbelegt sind, die Adsorption von Wasserstoff auf Filmen, die mit Kohlenmonoxid vorbelegt sind, und die alternierende Belegung von Eisenfilmen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff studiert.

Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf Eisenfilmen mit präadsorbiertem Wasserstoff ist bei geringer Vorbelegung und ersten Kohlenmonoxidbelegungsschritten weitgehend unbeeinflußt vom vorhandenen Wasserstoff. Die Wärmeeffekte sind vergleichbar den Wärmen bei reiner Kohlenmonoxidbelegung. Bei weiteren Zugaben von Kohlenmonoxid wird - verbunden mit einem verstärkten Abfall des Wärmeeffektes bei der Adsorption und dessen Übergang in ein Plateau - der adsorbierte Wasserstoff aus den Bereichen höherer Adsorptionswärme in solche mit niedriger verschoben. Bei Erreichen eines Gesamtbelegungswertes, der einer monomolekularen Bedeckung bezüglich Wasserstoff entspricht, ist nur noch Verdrängung des Wasserstoffes aus der Chemisorptionsphase möglich.

Diese Vorstellung wird gestützt durch Partialdruckmessungen, die zeigen, daß Wasserstoff ab jenem Wert verstärkt in der Gasphase auftritt. Von Bedeutung ist, daß der weitaus größte Teil des verdrängten Wasserstoffes aber auf dem Film verbleibt, jedoch voll abpumpbar ist und nach erneutem Zugeben zum Film augenblicklich readsorbiert wird.

Die Erkenntnisse der Widerstandsmessungen bestätigen diese Aussagen. Der Verlauf der Widerstandsänderung ist deutbar durch die Verschiebung des Wasserstoffes aus einer β_2 -ähnlichen in eine β_1 -ähnliche Adsorptionsphase, sowie eine anschließende Verdrängung desselben durch Kohlenmonoxid aus der Chemisorptionsphase insgesamt.

Die Vorbelegung von Filmen mit Kohlenmonoxid beeinflusst die nachfolgende Adsorption von Wasserstoff dahingehend, daß die Adsorptionswärme schon bei niederer Kohlenmonoxidvorbelegung beträchtlich erhöht wird. Präadsorbiertes Kohlenmonoxid nimmt nacheinander die energetisch günstigsten Plätze ein, so daß Wasserstoff nur noch die verbleibenden besetzen kann. Einer Erhöhung der Adsorptionswärme des Wasserstoffes läuft eine Verringerung des Gleichgewichtsdruckes parallel.

Ursache der Erhöhung der Wasserstoffadsorptionswärme ist eine indirekte Wechselwirkung der adsorbierten Kohlenmonoxid- und Wasserstoffmolekeln über die Elektronen des Metalls, auch über längere Distanzen hinweg.

Bei alternierender Belegung von Eisenfilmen mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff werden sowohl die Erscheinung, daß Kohlenmonoxidvorbelegung die Adsorptionswärme des Wasserstoffes beträchtlich erhöht, als auch - bei höheren Mischbelegungen - eine Verdrängung des Wasserstoffes aus der Chemisorptionsphase durch Kohlenmonoxid gefunden.

Am deutlichsten von allen drei Koadsorptionssystemen zeigt das mit alternierender Belegung, daß Kohlenmonoxid den Wasserstoff aus jeweils der energetisch günstigeren Phase in die ungünstigere verdrängt, innerhalb ein und derselben aber Koadsorption nebeneinander erfolgt. Diese Tatsache läßt die Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Kohlenmonoxid auch hier die schon bekannten drei Energieplateaus zeigen.

Die Verfolgung des Widerstandes der Metallschicht als auch der Partialdrücke bestätigen diesen Befund. Ebenso deutlich wie in den vorherigen Experimenten zeigt sich hier, daß aus der Chemisorption verdrängter Wasserstoff nur bis zu einem Gleichgewichtsdruck von $1 \cdot 10^{-2}$ Pa in der Gasphase erscheint, auch weitere Wasserstoffzugaben - über die monomolekulare Bedeckung bezüglich Wasserstoff weit hinausgehend - werden bei eben demselben Gleichgewichtsdruck adsorbiert.

Ursache ist ein stöchiometrischer Adsorptionskomplex $\text{FeCO} \cdot \text{H}_2$, dessen Bildungsenergie - nach der Adsorption von Kohlenmonoxid - sich zu 34 kJ/mol abschätzen läßt.

Allen Adsorptionssystemen parallel verlaufende Untersuchungen der Gasphase nach Reaktionsprodukten wie Methan lassen dessen Bildung am Eisenfilm unter den gegebenen Bedingungen als möglich erscheinen.

Lebenslauf

23. 03. 1948 geboren in Erlangen als Sohn des Maler-
meisters Georg Colb und dessen Ehefrau
Hildegard, geb. Schoch
- 1954 bis 1968 Besuch der Volksschule und des Ohm-
Gymnasiums in Erlangen
- Juli 1968 Reifeprüfung
- Oktober 1968 Immatrikulation an der Universität
Erlangen-Nürnberg für die Fächerver-
bindung Chemie/Biologie des Lehramtes
an Gymnasien
- März 1972 bis
Februar 1973 Zulassungsarbeit zur Wissenschaftlichen
Prüfung für das Lehramt an Gymnasien
am Institut für Physikalische und
Theoretische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg unter Leitung von
Herrn Prof. Dr. G. Wedler
- Frühjahr 1974 Wissenschaftliche Prüfung für das
Lehramt an Gymnasien
- September 1974 Beginn der Arbeiten zu der vorliegenden
Dissertation am Institut für Physi-
kalische und Theoretische Chemie der
Universität Erlangen-Nürnberg unter
Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler

